

SPECTROMETRIC  
IDENTIFICATION OF  
ORGANIC COMPOUNDS

Third edition

---

ROBERT M. SILVERSTEIN

Suny College of Environmental Science and Forestry

G. CLAYTON BASSLER

Hills Brothers Coffee, Inc.

TERENCE C. MORRILL

Rochester Institute of Technology

JOHN WILEY AND SONS, INC.

NEW YORK • LONDON • SYDNEY • TORONTO

**Р. Сильверстейн  
Г. Басслер  
Т. Моррил**

**СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ  
ИДЕНТИФИКАЦИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО**

**канд. хим. наук Н. А. ДОНСКОЙ  
канд. хим. наук Б. Н. ТАРАСЕВИЧА**

**ПОД РЕДАКЦИЕЙ**

**д-ра хим. наук А. А. МАЛЬЦЕВА**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
МОСКВА 1977**

Книга представляет собой перевод третьего, переработанного и дополненного издания известного руководства и справочного пособия по четырем наиболее широко распространенным физическим методам идентификации и исследования структуры органических соединений. Главная цель книги — научить химика использовать информацию, получаемую из масс-, ИК-, УФ- и ЯМР-спектров, для полной идентификации органических соединений.

Книга может быть использована прежде всего в качестве учебного пособия для студентов и химиков-органиков, только начинающих работать в области спектральных методов. Кроме того, обширный фактический материал, собранный в книге, делает ее ценным справочником для всех химиков-органиков.

*Редакция литературы по химии*

С  $\frac{20503-089}{041(01)-77}$  89—77

Copyright © 1963, 1967 and 1974, by John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved. Authorized translation from English language edition published by John Wiley and Sons, Inc.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1977

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Сегодня уже нет необходимости убеждать широкие круги химиков-органиков в значении таких эффективных физических методов исследования состава и строения сложных химических соединений в малых количествах, как масс-, ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопия. Эти современные методы взаимно дополняют друг друга и, наряду с газовой и жидкостной хроматографией, прочно вошли в повседневную практику большинства химических лабораторий. Дальнейшее, более широкое внедрение этого комплекса методов в нашей стране пока ограничивается, с одной стороны, отсутствием хороших разработок и массового производства достаточно дешевой и точной аппаратуры (за исключением УФ-спектрофотометров), с другой — необходимостью подготовки и переподготовки химиков-органиков, владеющих этими методами.

Поэтому ощущается острая потребность в издании учебных пособий, которые служили бы основой для массового обучения химиков методам идентификации веществ. В настоящее время этот процесс уже осуществляется во многих учебных заведениях через лекционные курсы и практические занятия, а также путем самообучения специалистов, окончивших вузы каких-нибудь 5—10 лет назад. На русском языке имеется три таких руководства (см. [5, 9, 24] в главе 1), в которых объединены методы ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии, а также несколько руководств по отдельным методам (см. [13] в главе 3 и [5] в главе 4).

Предлагаемая вниманию советского читателя книга Сильверстейна, Басслера и Моррилла «Спектрометрическая идентификация органических соединений», вышедшая за рубежом третьим изданием, до сих пор остается лучшей в мировой литературе. Книга полезна для химиков-органиков любой квалификации. Ею можно пользоваться при самообучении, не имея специальной подготовки в области спектроскопии. Для студентов она — отличное учебное пособие по таким лекционным курсам, как «Физические методы в органической химии» или «Идентификация органических соединений». В повседневной работе химиков, уже освоивших спектральные методы, это превосходное справочное издание.

Книга отличается весьма удачным построением и простой изложения (не в ущерб полноте). После краткой вводной главы, в которой рассмотрена терминология спектральных методов и дан список основной учебной литературы, следуют четыре главы, посвященные соответственно масс-, ИК-, ЯМР- и УФ-спектроскопии. В каждой из этих глав излагаются основы теории метода, рассматриваются техника и методика работы, приводится тщательно классифицированный фактический материал и обсуждаются принципы получения из спектров информации о составе и строении химических соединений. Некоторые главы сопровождаются приложениями, содержащими богатый и тщательно подобранный справочный материал, и снабжены достаточно полным списком литературы. Глава 6 содержит упражнения — двадцать один набор спектров четырех видов. Они подвергаются детальному разбору, по которому можно проследить логику рассуждений при идентификации неизвестных органических соединений. В последней главе приведено 19 задач для самостоятельной работы, т. е. наборы спектров без их интерпретации, а ответами служат ссылки на справочник органических соединений Бейльштейна. Книга богато иллюстрирована спектрами и рисунками.

Тот факт, что книга издается за рубежом уже в третий раз и непрерывно совершенствуется, говорит о многом. Сами авторы не останавливаются на достигнутом — они готовят специальное приложение с контрольными задачами, предназначенное для преподавателей.

Успех книги во многом обусловлен тем, что авторы являются химиками-органиками и сами «прочувствовали» в повседневной работе эти новые быстро развивающиеся методы. Р. Сильверстейн занимается выделением, идентификацией и синтезом природных соединений, Г. Басслер — химией пищевых продуктов, Т. Моррил — стереохимией, металлоорганическими соединениями и шифт-реагентами. Это позволило им в какой-то мере избежать узко специального изложения того или иного спектрального метода и найти оптимальный по сложности вариант, доступный многим.

Книга позволяет приобрести основные первоначальные навыки по идентификации веществ путем активного обучения спектральным методам на примере практических задач. Но для более глубокого изучения этих методов следует обращаться к специальным изданиям, которые перечислены в соответствующих списках литературы.

Быстрое развитие спектральных методов, а также недостаточное знакомство авторов с советской литературой побудило нас дополнить списки литературы отечественными и новыми зарубежными изданиями.

В заключение следует заметить, что не только постоянно совершенствуются и расширяются рассмотренные методы идентификации органических соединений, но и создаются новые. Например, быстрое развитие лазерной техники привело к тому, что спектроскопия комбинационного рассеяния света, дополняющая ИК-спектроскопию, начинает конкурировать с ней как в простоте и скорости методики, так и в информационных возможностях. Уже сейчас публикуются первые корреляционные таблицы характеристических частот по КР-спектрам. Поэтому близок день, когда в аналогичное учебное пособие будет введена глава по КР-спектроскопии. Не менее перспективна и фотоэлектронная спектроскопия.

Мы надеемся, что данная книга найдет широкий круг читателей среди советских химиков-органиков и послужит им ценным учебным пособием по идентификации органических соединений и прекрасным справочником.

Хочется поблагодарить канд. хим. наук П. Б. Терентьева за консультации и советы по терминологии (гл. 2), а также д-ра хим. наук Н. М. Сергеева за консультации по гл. 4.

*А. Мальцев*

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Третье издание нашей книги вызвано бурным развитием спектральных методов. Для ее чтения нет необходимости в предварительном знакомстве со спектроскопией. Это главным образом введение в спектральные методы определения строения органических соединений. Однако большой объем справочного материала делает книгу полезным руководством в повседневной практической работе химиков-органиков.

Изменения в главе 4, посвященной спектроскопии ЯМР, способствовали более ясному изложению некоторых основных понятий. С учетом симметрии были подробнее объяснены эквивалентность химического сдвига и магнитная эквивалентность. Кратко описаны новые методы, например метод шифт-реагентов.

Частичные изменения, неизбежные при некотором расширении содержания книги, облегчили ее чтение. Интерпретацию ИК-спектров по классам соединений можно рассматривать как полезный методический прием, способствующий восприятию утомительного потока информации.

Как и во втором издании, глава 6 содержит наборы спектров с их интерпретацией, а глава 7 — только наборы спектров, но со ссылками на Бейльштейна. В новом издании исключена глава 8, где приводились спектры без обсуждения или ссылок. Мы руководствовались при этом двумя соображениями: во-первых, сэкономили место, чтобы компенсировать более подробное изложение описательных глав, во-вторых, понимали низкую эффективность материала, поскольку любой такой набор задач, доступных студентам, полезен очень недолго (пока ответы на них остаются неизвестными).

Вместо этого набора задач подготавливается приложение, доступное только преподавателям и содержащее наборы спектров главы 7 и новые задачи с их обсуждением (преподаватели смогут использовать задачи для заданий и экзаменов).

В первом издании мы писали: «Методы теперь доступны и используются в научных исследованиях, но в университетах их преподают не систематически...». Идея первого издания состояла в том, что структура органических соединений может

быть определена из масс-, ИК-, ЯМР- и УФ-спектров, взаимно дополняющих друг друга. После этого появилось несколько превосходных книг, построение которых близко к нашему. В настоящее время краткое изложение четырех основных областей спектроскопии является неотъемлемой частью почти любого элементарного учебника по органической химии. В первом издании мы утверждали: «В той или иной форме такой материал (т. е. интерпретация спектров) станет вскоре частью обучения каждого химика-органика». Эта мысль повторилась и во втором издании. Теперь мы вынуждены изменить формулировку — не «станет вскоре», а «является». Один из нас (Т. Моррил) имеет исключительную возможность ретроспективного взгляда — он может оглянуться на прошедший десяток лет и на свое первое знакомство со спектроскопией в аспирантском курсе 1962 года. Преподавателями были Сильверстейн и Басслер, чьи конспекты лекций и послужили основой для первого издания этой книги.

*Р. Сильверстейн  
Т. Моррил*

## ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Мы полностью переработали первое издание. Для этого были следующие причины: 1) многочисленные недостатки первого издания стали уж очень тягостными как при обучении, так и при использовании книги как источника лабораторного справочного материала; 2) колоссальные успехи масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР привели к тому, что главы 2 и 4 устарели; 3) прием, оказанный нашей первой книгой, порадовал нас и стимулировал дальнейшую работу.

Эта книга остается учебным руководством на уровне введения. Однако думается, что она будет также полезна для химиков-практиков в качестве справочника.

Во втором издании мы шире охватили каждую из четырех областей спектроскопии, добавив много нового справочного материала и включив ряд новых задач.

1967 г.

*Р. Сильверстейн  
Г. Басслер*

## ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ АВТОРОВ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Последние годы мы усиленно занимались выделением небольших количеств органических соединений из сложных смесей и их идентификацией спектральными методами.

По совету доктора Кастро мы подготовили общий курс под названием «Идентификация органических соединений по спектрам» и прочли его группе аспирантов и химиков-производственников в весеннем семестре 1962 года. Настоящая книга содержит большую часть материала, собранного для этого лекционного курса, и носит то же самое название.

1963 г.

*Р. Сильверстейн  
Г. Басслер*

# ВВЕДЕНИЕ

Цель этой книги — научить химика-органика идентифицировать\*) органические соединения на основании информации, которую дают четыре типа спектров: масс-спектры, инфракрасные (ИК) спектры, спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ультрафиолетовые (УФ) спектры. По существу неизвестная молекула зондируется энергией четырех видов, и ответная реакция молекулы регистрируется в виде спектра.

Малые количества чистых соединений, которые могут быть выделены из сложных смесей методами газовой или тонкослойной хроматографии, ставят перед химиками проблему идентификации (отождествления) органических соединений и определения их структуры. Рассматриваемые методы характеризуются быстротой и эффективностью при малых количествах (миллиграммы и микрограммы) вещества.

Для того чтобы проводить классический анализ (он обычно включает такие методы, как сплавление с натрием, определение точки кипения, показателя преломления и растворимости, функционально-групповой анализ, получение производных, смешанную пробу плавления, сожжение, определение молекулярного веса и исследование подобными же методами продуктов деструкции), нет ни достаточного времени, ни достаточного количества вещества.

В этой книге авторы стремились к довольно умеренному уровню сложности и специфики в каждой из четырех областей спектрометрии. Но даже и этот уровень позволяет решить довольно большое число задач по идентификации органических соединений без исторического подхода и привлечения каких-либо других физических или химических данных.

Конечно, на практике обычно имеется и другая информация: происхождение образца, способ его выделения, последовательность синтеза и сведения об аналогичных веществах — все это облегчает процесс идентификации вещества. Часто

---

\*) Термин «идентификация» используется в двух смыслах: как отождествление молекул по идентичности спектров и как определение состава вещества. — *Прим. ред.*

сложные молекулы можно идентифицировать на основании того, что предполагаются их отдельные структурные элементы, наличие которых требует доказательств, т. е. идентификация сводится к подтверждению структуры спектральными методами.

С другой стороны, не следует забывать, что при работе с малыми количествами соединений операции улавливания, вымывания из адсорбентов, удаления растворителей, предохранения от загрязнений и предотвращения разложения неустойчивых соединений сопряжены с большими трудностями. Вода, воздух, смазка кранов, примеси в растворителях и пластификаторах служат серьезной помехой для многих исследований. Поэтому спектры, получаемые на самом деле, по качеству обычно хуже представленных здесь.

Из педагогических соображений рассматриваются только чистые органические соединения. Понятие «чистый» в этом контексте относительное, и все, что мы можем сказать о нем, это следующее: чем чище соединение, тем лучше. Вероятно, окончательным критерием чистоты (для довольно летучих соединений) является газохроматографическая однородность на полярных и неполярных фазах в капиллярных колонках. Спектры, приведенные в данной книге, получены на образцах, которые очищались перекристаллизацией до постоянной точки плавления или с помощью газовой хроматографии.

Во многих случаях идентификация может быть сделана на миллиграммовых фракциях образца или даже на фракциях в несколько микрограмм.

Идентификация миллиграммовых образцов — довольно обычное дело. Однако не во всех случаях это сделать так просто. Может возникнуть необходимость и в химическом анализе. Но информация, получаемая из четырех видов спектров, позволяет понять, как вести химический анализ, причем «энергетический зонд» может быть успешно применен уже к продуктам, образующимся в процессе химического анализа.

Рассматриваемые методы, конечно, имеют ограничения. Так, например, масс-спектр зависит от степени летучести и термической устойчивости веществ. Тем не менее масс-спектры были получены для многих соединений с большим молекулярным весом — стероидов, терпеноидов, пептидов, полисахаридов и алкалоидов — при введении образца вблизи ионизационного пучка. Спектрометрия ядерного магнитного резонанса лимитируется растворимостью. Однако доступность многих дейтерированных растворителей и совершенствование микроампул, накопители сигналов и фурье-преобразование (гл. 4) позволяют получать адекватные спектры ЯМР и в разбавленных растворах.

Проблема стоимости приборов, необходимых для исследований, возрастает и решается с учетом прогрессирующего развития серийных приборов. Чем больше быстродействие, меньше образец и шире получаемая информация, тем выше стоимость. Часто идентификация органических соединений осуществляется за несколько часов работы студента, техника или аналитика. При классической методике анализа, вероятно, было бы необходимо затратить гораздо больше вещества и несколько дней или даже недель труда квалифицированного аналитика. Развитие ИК- и УФ-спектрофотометров сдерживалось малой надежностью их работы. В настоящее время они дешевы, надежны и достаточно просты в работе, и поэтому их могут использовать химики-органики в качестве настольных приборов. Некоторые типы простых ЯМР-спектрометров сейчас доступны даже для обычных исследовательских центров; на них по существу так же легко работать, как на ИК-спектрофотометрах. Для обслуживания более сложных ЯМР-спектрометров, особенно тех, у которых имеются вычислительные блоки, требуются уже квалифицированные техники.

Ядерный магнитный резонанс с самого начала своего появления нашел широкое применение у химиков-органиков. Однако масс-спектрометрия имела несколько другую историю. Развитая физиками и широко используемая нефтехимиками, она длительное время почти полностью игнорировалась химиками-органиками при идентификации и определении структуры веществ. В настоящее время масс-спектрометры стали весьма доступны. Между тем большая часть приборов имеет высокую стоимость и сложна, а также требует мастерства как в процессе работы, так и при уходе за прибором. Стоимость масс-спектрометров низкого разрешения невелика.

Небольшое внимание, уделяемое в данной книге аппаратуре, объясняется тремя причинами: для поставленной цели она не требуется, авторы не имеют достаточной квалификации в этом вопросе и уже написаны превосходные учебники. Четыре отдельные главы по спектрометрии выделены для того, чтобы исследователь, занимающийся анализом, знал потенциальные возможности каждой методики, касающейся идентификации органических соединений. Другая часть книги состоит из наборов спектров. Каждый набор (из масс-, ИК-, ЯМР- и УФ-спектров) относится к одному соединению. Они служат либо в качестве примеров, с помощью которых можно проследить в целом весь процесс идентификации органических соединений, т. е. связать их спектры со структурой (гл. 6), либо для самостоятельных упражнений по идентификации спектров (гл. 7), ключом к которым являются ссылки на Бейльштейна. Кроме практической ценности, комментарии к спектрам позволяют

лучше понять современные концепции структурной органической химии.

Если разобранные примеры выбраны удачно, то они послужат полезным справочным материалом как для преподавателей, так и для химиков, занятых в промышленности. В той или иной форме такой материал стал частью обучения любого химика-органика.

## СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Для ознакомления с терминологией и обозначениями, узаконенными международными соглашениями и используемыми в литературе по спектроскопии, ниже приведены определения основных понятий. Они взяты из декабрьского номера 1972 г. журнала «Analytical chemistry» \*). Любые изменения в этих соглашениях публикуются в декабрьских номерах этого журнала за последующие годы.

**Спектроскопия.** Область физики, связанная с измерениями спектров.

**Длина волны.** Расстояние между двумя точками, находящимися в одной фазе двух смежных волн. Единицы измерения: Å, мкм и нм.

**Ангстрем, Å.** Единица длины, равная  $1/6438,4696$  длины волны красной линии Cd \*\*). Для практических целей она принимается равной  $10^{-8}$  см.

**Нанометр, нм.** Единица длины, равная  $10^{-9}$  м (миллимикрон, ммк, не используется).

**Микрометр, мкм.** Единица длины, равная  $10^{-6}$  м (микрон,  $\mu$  или мк, не используется).

**Волновое число.** Число волн, приходящееся на единицу длины. Обычно единицей волнового числа является обратный сантиметр ( $\text{см}^{-1}$ ), который представляет собой обратную вели-

\*) Следует подчеркнуть, что терминология и обозначения, связанные с интенсивностью спектров, до последнего времени не были едиными. Принятое в 1972 г. международное соглашение в какой-то степени решило эту проблему. Однако трудности перевода на русский язык и отсутствие каких-либо единых рекомендаций в СССР не позволяют, к сожалению, дать в данной книге однозначную и общепринятую терминологию. Поэтому после перевода термина (не буквально, а наиболее распространенным в отечественной литературе термином) дается его название на английском языке. Следует отметить, что некоторые вопросы терминологии и перевода на русский язык рассмотрены в предисловии к сборнику «Абсорбционная спектроскопия» (ИЛ, М., 1953), а также в книге Булатова М. И. и Калинкина И. П. «Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа» («Химия», Л., 1976), но в них имеются и спорные термины — Прим. ред.

\*\*) В настоящее время  $1/6056,12525$  длины волны линии изотопа  $^{86}\text{Kr}$ . — Прим. ред.

чину длины волны, когда последняя измеряется в сантиметрах в вакууме.

**Частота.** Число колебаний в единицу времени (единица измерения — герц (Гц), размерность —  $1/c$ ).

**Ультрафиолетовая область спектра.** Область электромагнитного спектра приблизительно от 10 до 380 нм. Однако, если нет каких-либо дополнительных оговорок, этот термин обычно относится к области от 200 до 380 нм.

**Видимая область спектра.** Это та часть электромагнитного спектра, которая видна человеческим глазом (приблизительно 380—780 нм).

**Инфракрасная область спектра.** Область электромагнитного спектра, простирающаяся приблизительно от 0,78 до 300 мкм.

**Спектрограф.** Прибор с входной щелью и диспергирующим устройством, с помощью которого фотографируют спектры. Излучение, прошедшее через оптическую систему, накапливается во времени и количественно регистрируется как функция лучистой энергии.

**Спектрометр, оптический.** Прибор с входной щелью, диспергирующим устройством и с одной или большим числом выходных щелей, с помощью которого измеряются интенсивности при заданных длинах волн или при сканировании (прохождении) спектра перед выходной щелью. Регистрируемая величина является функцией интенсивности излучения.

**Спектрофотометр.** Спектрометр, соединенный с устройством, которое позволяет получать отношение или функцию отношения интенсивностей двух пучков в зависимости от длины волны. Эти два пучка могут быть разделены по времени, пространству или по тому и другому.

**Пропускание,  $T$  (transmittance)** [термины «пропускаемость» (transmittancy) или «прохождение» (transmission) не рекомендуются \*)]. Отношение интенсивности излучения, прошедшего через образец,  $I$ , к интенсивности излучения, падающего на образец,  $I_0$ , т. е.  $T = I/I_0$ .

**Оптическая плотность,  $A^{**}$  (absorbance)** [термины «оптическая плотность» (optical density), «ослабление» (absorbancy) или «экстинкция» (extinction) по международной номенклатуре не рекомендуются]. Десятичный логарифм обратной величины пропускания:  $A = \lg(1/T)$ .

**Коэффициент поглощения,  $a$  (absorptivity)** [термины «показатель ослабления» (absorbancy index), «удельная экстинк-

\*) В отечественной литературе иногда используется также термин «прозрачность». — *Прим. ред.*

\*\*\*) Ранее оптическая плотность обычно обозначалась через  $D$ . — *Прим. ред.*

ция» (specific extinction) или «коэффициент экстинкции» (extinction coefficient) по международной номенклатуре не рекомендуются, как и буквенное обозначение  $k$ ]. Оптическая плотность, деленная на произведение концентрации вещества и длины поглощающего слоя:

$$a = \frac{A}{bc}.$$

**Коэффициент погашения, молярный,  $\epsilon$**  (absorptivity, molar) [термины «молярный коэффициент экстинкции» (molar extinction coefficient), «молярный показатель ослабления» (molar absorptancy index) или «молярный коэффициент поглощения» (molar absorption coefficient) по международной номенклатуре не рекомендуются]. Произведение коэффициента погашения  $a$  и молекулярного веса  $M$  вещества:  $\epsilon = a \cdot M$ .

**Закон Бера** (называется также законом Бугера — Ламберта — Бера). Коэффициент погашения вещества постоянен и не зависит от концентрации (этот закон записывается обычно как  $A = abc$ ).

**Концентрация,  $c$** . Количество вещества, содержащееся в единице количества образца. В абсорбционной спектроскопии она обычно выражается в граммах на литр.

**Длина поглощающего слоя,  $b$**  (буквенные обозначения  $l$  и  $d$  не рекомендуются). Расстояние между внутренними поверхностями окон кюветы или толщина поглощающего слоя, измеряемые обычно в сантиметрах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Перечисленные ниже книги посвящены комплексному применению методов спектроскопии в органической химии. В этот список также включено несколько сборников задач. Кроме того, гл. 1—5 сопровождаются расширенным списком литературы.

1. Ault A., Problems in Organic Structure Determination, McGraw-Hill, New York, 1967.
2. Baker A. J., Cairns T., Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry, Heyden, London, 1965.
3. Bentley K. W., ed., Elucidation of Structure by Physical and Chemical Methods, vol. 4 of Techniques of Organic Chemistry, Wiley, New York, 1972.
4. Brame E. G., Jr., ed., Applied Spectroscopy Reviews, Marcel Dekker, New York, 1969.
5. Бранд Дж., Эглинсон Г., Применение спектроскопии в органической химии, «Мир», М., 1967.
6. Brittain E., Georg W. O., Wells C. H. J., Introduction to Molecular Spectroscopy Theory and Experiments, Academic Press, New York, 1970.
7. Browning D. R., ed., Spectroscopy, McGraw-Hill, Maidenhead, England, 1970.

8. *Cairns I., ed.*, Spectroscopy in Education, Heyden, London: *Cairns T.*, Spectroscopic Problems in Organic Chemistry, 1964, vol. 1; *Baker A. J.*, *Cairns T.*, Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry, 1965, vol. 2; *Hill H. C.*, Introduction to Mass Spectrometry, 1966, vol. 3; *Baker A. J.*, *Eglinton G.*, *Preston P. J.*, *Cairns T.*, More Spectroscopic Problems in Organic Chemistry, 1967, vol. 4.
9. *Дайер Д. Р.*, Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений, «Химия», М., 1970; Organic Spectral Problems, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1972.
10. *Freeman S. K., ed.*, Interpretive Spectroscopy, Reinhold, New York, 1965.
11. *Laszlo P.*, *Stang P.*, Organic Spectroscopy, Harper and Row, New York, 1971.
12. *Mathieson D. W.*, Interpretation of Organic Spectra, Academic Press, New York, 1965.
13. *Nachod F. C.*, *Phillips W. D., eds.*, Determination of Organic Structures by Physical Methods, vol. 2, Academic Press, New York, 1962.
14. *Nachod F. C.*, *Zuckerman J. J.*, Determination of Organic Structures by Physical Methods, vols. 3 and 4, Academic Press, New York, 1971.
15. *Pasto D. J.*, *Johnson C. R.*, Organic Structure Determination, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1969.
16. *Phillips J. P.*, Spectra-Structure Correlation, Academic Press, New York, 1964.
17. *Scheinmann F., ed.*, An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds, 1970, vol. 1; Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford.
18. *Schwarz J. C. P., ed.*, Physical Methods in Organic Chemistry, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1964.
19. *Shapiro R. H.*, Spectral Exercises in Structural Determination of Organic Compounds, Rinehart and Winston, New York, 1969.
20. *Trost B.*, Problems in Spectroscopy, W. A. Benjamin, New York, 1967.
21. *Whiffen D. H.*, *Fleming I.*, Spectroscopy, Wiley, New York, 1966.
22. *Williams D. H.*, *Fleming I.*, Spectroscopic Problems in Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1967.
23. *Winstead M. B.*, Organic Chemistry Structural Problems, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, 1968.

#### Дополнительная литература

- 24 *Казицына Л. А.*, *Куплетская Н. Б.*, Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, «Высшая школа», М., 1971.
25. *Scheinmann F., ed.*, An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1974 (масс-спектрометрия, УФ-спектроскопия, спектроскопия ЭПР и ЯМР, комплексное применение спектральных методов для определения структуры органических соединений).
26. *Июффе Б. В.*, *Костиков Р. Р.*, *Разин В. В.*, Физические методы определения строения органических молекул, Изд. ЛГУ, 1976.

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

## I. ВВЕДЕНИЕ

В процессе масс-спектрометрического исследования вещество бомбардируется пучком электронов, а затем проводится количественная регистрация образовавшихся положительных ионов — осколков (фрагментов) молекул — в виде спектра масс. Эта запись и является масс-спектром. Разделение положительно заряженных фрагментов осуществляется по массам (точнее по отношению масса/заряд, хотя большая часть ионов имеет заряд, равный единице). Методика анализа будет рассмотрена в той степени, в какой это необходимо химику-органику, чтобы составить представление о возможностях масс-спектрометрии при идентификации веществ.

По широкому кругу вопросов масс-спектрометрии имеется ряд хороших руководств. Они включают книги Бимана [1], Бейнона [3], Хамминга и Фостера [10e], обширные тома Будзиковича, Джерасси и Вильямса [2, 20]. Краткое введение в масс-спектрометрию можно найти в книгах Мак-Лафферти [10v] и Шредера [10g]. Относящимися к данному вопросу журналами являются «Organic Mass Spectrometry», «The Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics» и «Archives of Mass Spectral Data»<sup>\*</sup>). Имеются каталоги и сборники спектров [11—20]; более широко они приведены в приложении I к книге Хамминга и Фостера [10e] (составленном по классам соединений), в атласе масс-спектров [10л] и каталоге спектров Альдермастона [12в]. Информация о масс-спектрах содержится в указателе ASTM [12а, 12б], каталоге масс-спектров [21], указателе химических соединений журнала «Org. Mass Spec.» и Гренобльском сборнике [22].

Масс-спектрометры до сих пор отличаются высокой стоимостью, а для работы и поддержания прибора в хорошем состоянии требуются высококвалифицированные специалисты. Тем не менее масс-спектрометрические данные широко исполь-

---

<sup>\*</sup>) В отечественной литературе периодическая информация о масс-спектрах органических соединений содержится в следующих журналах: «Журнал органической химии», «Химия гетероциклических соединений», «Журнал общей химии», «Химия природных соединений» и др. — *Прим. ред.*

зуются, а обсуждение масс-спектров становится обычным делом в учебниках по органической химии и в руководствах по определению структуры органических соединений.

## II. АППАРАТУРА

Последние достижения в области аппаратуры описаны в книгах Шредера [10г] и Хамминга и Фостера [10е]. Масс-спектрометры для структурных исследований могут быть классифицированы по методам разделения заряженных частиц.

А. Масс-спектрометры с отклонением в магнитном поле (фокусировка по направлению):

1) только магнитное поле (простая фокусировка, низкое разрешение);

2) двойная фокусировка (электростатическое поле перед магнитным, высокое разрешение).

Б. Времяпролетные.

В. Квадрупольные.

Минимальным требованием к прибору для химиков-органиков является способность регистрировать молекулярный вес исследуемого соединения приблизительно до целого числа. Так, если бы на записи спектра имелся пик иона, допустим с массой 400, то его можно было бы отличить от пиков ионов с массами 399 и 401. Для того чтобы различать возможные молекулярные формулы, измеряя интенсивность изотопных пиков (разд. IV), соседние пики должны разрешаться очень четко. Величина провала (считая от основания) между двумя соседними пиками не должна превышать примерно 10% высоты самого большого пика. Это разрешение называется «единичным». На приборах с простой (магнитной) фокусировкой оно может быть получено примерно до 500 а. е. м. (атомная единица массы).

Разрешающая способность масс-спектрометров определяется еще следующим образом. Если два соседних пика имеют примерно равную интенсивность и уровень провала между ними не превышает около 10% их интенсивности, то разрешающая способность ( $R$ ) равна

$$R = \frac{M}{\Delta M},$$

где  $M$  — большее массовое число пары пиков, а  $\Delta M$  — разность между двумя массовыми числами.

Имеются два важных класса масс-спектрометров с магнитным отклонением: низкого и высокого разрешения. Приборы низкого разрешения можно произвольно определить как приборы, у которых  $R = 2000 / (2000 - 1999) = 2000$ . На этих

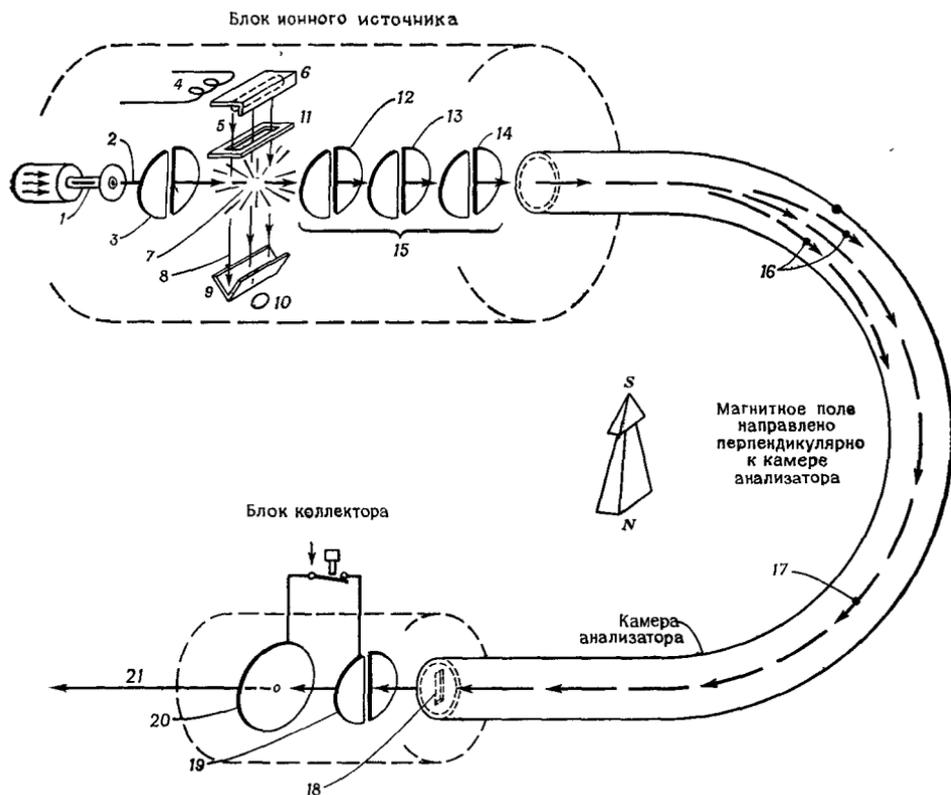


Рис. 1. Схема масс-спектрометра с простой фокусировкой и 180°-ным сектором анализатора масс. Магнитное поле направлено перпендикулярно к плоскости рисунка.

1—молекулярный нитекатель; 2—пучок газа; 3—выталкивающий электрод; 4—нагреватель; 5—нить; 6—экран; 7—область ионизации; 8—электронный пучок; 9—анод; 10—термопара; 11—щель, формирующая электронный пучок; 12—первая щель ускорителя ионов; 13—фокусирующая щель; 14—вторая щель ускорителя ионов; 15—ионно-оптическая система; 16—нерегистрируемые ионы; 17—регистрируемые ионы; 18—щель коллектора размером 0,76 мм; 19—узкая щель размером 0,18 мм; 20—коллектор; 21—к предусилителю

приборах низкого разрешения получают спектры единиц масс. Прибор рассматривается как прибор высокого разрешения, если он способен разделить два иона, различающиеся по массе по крайней мере на  $1/10\,000$ — $1/15\,000$  ( $R = 10\,000$ — $15\,000$ ). Прибор с разрешением 10 000 может отличить ион массы 500,00 от иона массы 499,95 ( $R = 500/0,05 = 10\,000$ ). С помощью этого важного класса масс-спектрометров можно достаточно точно измерять массу иона, чтобы определять его атомный состав. Масс-спектрометрия высокого разрешения

будет обсуждаться весьма кратко, так как приборы подобного типа мало доступны для большинства лабораторий.

Схема типичного  $180^\circ$ -ного масс-спектрометра с простой фокусировкой показана на рис. 1. Имеются пять составных частей.

**1. Система ввода пробы.** Она состоит из устройства для введения образца, микроманометра для контроля за количеством введенной пробы, устройства (натекателя) для регулирования количества образца, вводимого в ионизационную камеру, и системы откачки. Обычно процесс ввода газов является простым и включает напуск газа из баллона в известный объем, а отсюда в ионизационную камеру. Жидкости вводятся с помощью различных устройств, например присоединением микропипетки к стеклянному диску, спаянному с металлом, или к отверстию под ртутью или галлием, либо просто иглой шприца через перегородку из силиконовой резины или крышку от пузырька из под пенициллина\*). Ампулы, содержащие образцы, могут быть откачены при охлаждении сухим льдом, а затем нагреты, чтобы испарить образец в систему напуска. Нагреваемые системы напуска используются для малолетучих жидкостей и твердых веществ. Введение образца непосредственно в ионизационную камеру уменьшает ограничения, связанные с недостаточной летучестью и термической стабильностью веществ. Воспроизводимая картина распада была получена на терпеноидах, стероидах, полисахаридах, пептидах и алкалоидах с большим молекулярным весом.

Даже с этой специальной методикой химическое соединение должно быть стабильно при температурах, при которых давление его пара достигает величины порядка  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  мм рт. ст. Для обычной работы с молекулярным натекателем желательнее иметь давление пара около  $10^{-1}$ — $10^{-3}$  мм рт. ст. Пробы жидких и твердых веществ колеблются в пределах от нескольких миллиграмм до величины, меньшей микрограмма, в зависимости от способа ввода вещества и метода регистрации ионов.

**2. Ионизационная камера и ионно-оптическая система.** Поток газа от натекателя попадает в ионизационную камеру работающую при давлении около  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст., в которой он бомбардируется под прямым углом пучком электронов, испускаемых нагретой нитью. Положительные ионы, образующиеся при взаимодействии с этим пучком, выталкиваются через первую щель ускорителя слабым электростатическим полем между отражательными электродами и первой щелью

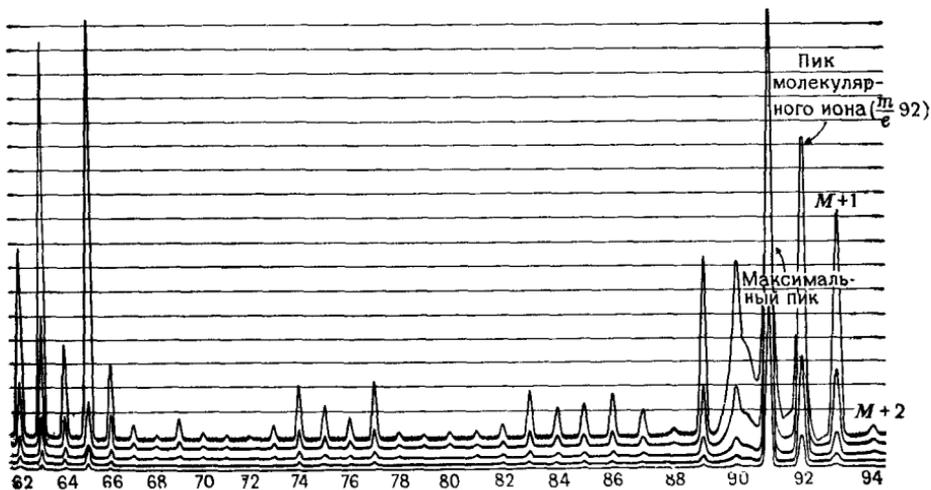
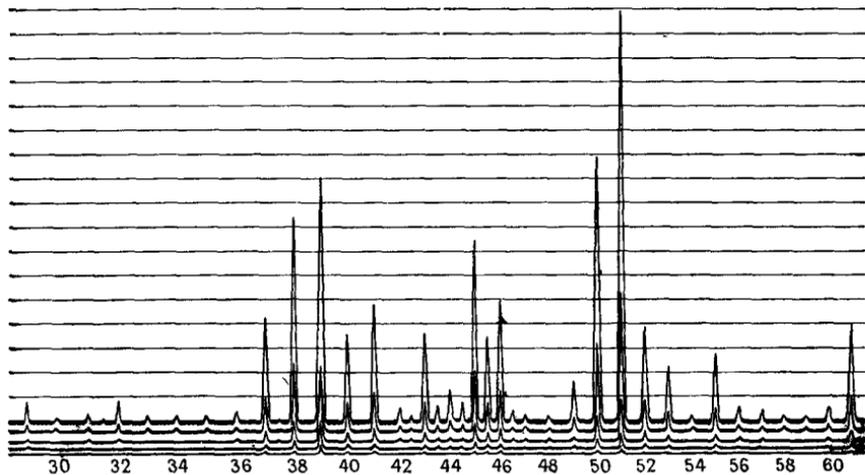
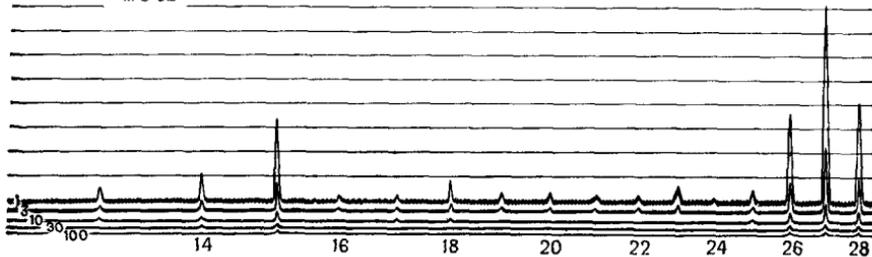
---

\*) Введение образца через металлы — способ старый и неудобный. Методика введения вещества в масс-спектрометр рассмотрена также в книге Джонстона [10:] — *Прим ред.*

Толуол



м в 92



ионно-оптической системы. Сильное электростатическое поле между первой и второй щелями ускоряет ионы до их конечных скоростей. Дополнительная фокусировка пучка ионов осуществляется между щелями. Для того чтобы развернуть спектр, варьируется либо магнитное поле, накладываемое на камеру анализатора (рис. 1), либо ускоряющее напряжение между первой и второй щелями. Таким образом, ионы последовательно фокусируются на щель коллектора в зависимости от массы (точнее от отношения масса/заряд). В современных приборах сканирование от массы 12 до массы 500 может быть осуществлено всего за 2—4 с, что позволяет широко использовать масс-спектрометрический метод анализа в хроматографии.

**3. Камера анализатора и магнит.** Камера анализатора представляет собой вакуумируемую ( $10^{-7}$ — $10^{-8}$  мм рт. ст.), искривленную (на рис. 1 кривизна  $180^\circ$ ) металлическую трубу, через которую пропускается пучок ионов от ионного источника к коллектору. Наконечники полюсов магнита (обычно для больших приборов используются электромагниты) располагаются перпендикулярно к плоскости схемы (рис. 1). Основное требование — обеспечение однородного стабильного магнитного поля.

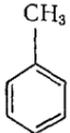
**4. Коллектор ионов и усилитель.** Типичный коллектор ионов состоит из одной или большего числа коллимирующих щелей и фарадеевского цилиндра; пучок ионов попадает на коллектор, и сигнал усиливается ламповым электрометром или электронным множителем.

**5. Регистрирующее устройство.** Широко используемое регистрирующее устройство представляет собой пятишлейфовый светолучевой (зеркальный) гальванометр\*), который позволяет записывать на фотобумаге (чувствительной к ультрафиолетовому излучению и не требующей, как обычно, проявления в растворах) одновременно пять спектров с разной чувствительностью. На рис. 2а дана запись спектра, полученная с системой из пяти гальванометров с уровнями чувствительности, понижающимися сверху вниз в отношениях 1:3:10:30:100. Высота пиков отсчитывается от базисной линии по самой чувствительной записи, не выходящей за пределы шкалы,

---

\*) Он фактически содержит пять отдельных гальванометров-шлейфов. — *Прим ред.*

Толуол



м в. 92

<i>m/e</i>	% от максимального пика	Содержание изотопов	
		<i>m/e</i>	% <i>M</i>
38	4,4	92 ( <i>M</i> )	100
39	5,3	93 ( <i>M</i> + 1)	7,23
45	3,9	94 ( <i>M</i> + 2)	0,29
50	6,3		
51	9,1		
62	4,1		
63	8,6		
65	11		
91	100 (максимальный пик) <sup>а</sup>		
92	68 (пик молекулярного иона) <sup>б</sup>		
93	4,9 ( <i>M</i> + 1)		
94	0,2 ( <i>M</i> + 2)		

<sup>а</sup> Его еще называют «основной» (английское название base. — Прим ред.).

<sup>б</sup> Его еще называют «исходный ион», но первый термин более распространен (английское название parent ion — Прим ред.).

Рис. 2б. Рис. 2а, представленный в виде таблицы

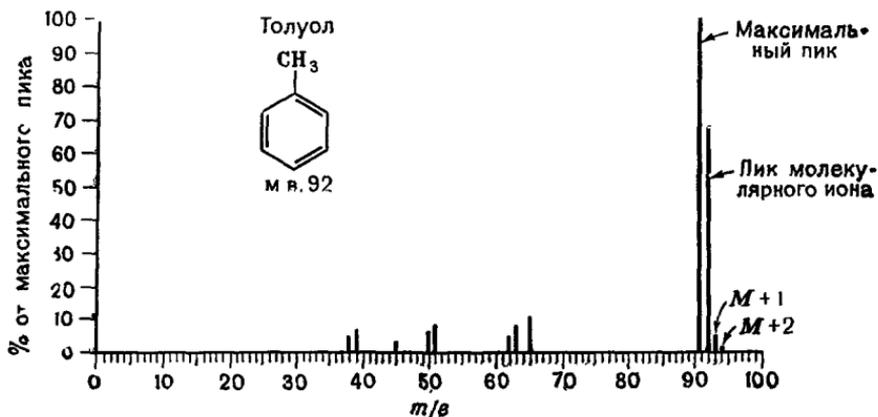


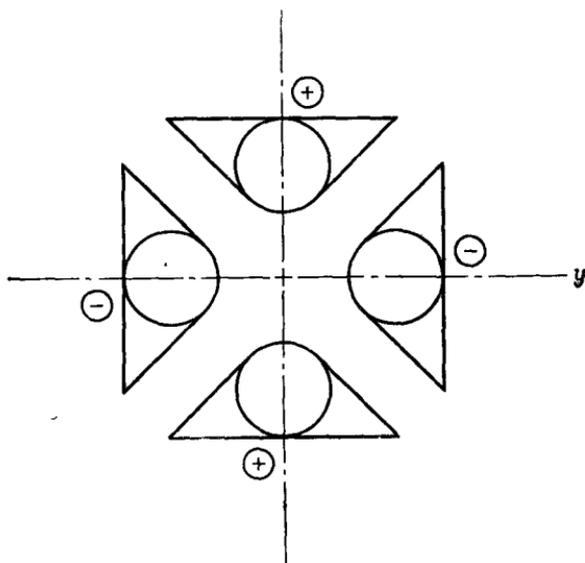
Рис. 2в. Рис. 2а, представленный в виде графика

и умножается на соответствующий коэффициент чувствительности. Высота пиков пропорциональна числу ионов каждой массы. Запись спектра можно представить в виде таблицы или графика (рис. 2б и 2в). Во всей книге, как и в большинстве публикуемых работ, пики характеризуются значением массы иона, деленной на заряд ( $m/e$ ). Поскольку мы обычно имеем дело с однократно заряженными ионами (т. е.  $e = 1$ ), такие значения соответствуют массе ( $m$ ) иона. Происходит многократная ионизация или нет, можно судить по наличию пиков в области половинных масс; они являются нечетными массами, несущими двойной заряд. Широкий малоинтенсивный «метастабильный» пик (см. ниже) можно наблюдать между  $m/e$  90 и 91 (рис. 2а).

В конце шкалы (при больших массах) отнесение пиков по массам может вызывать осложнения. Обычно отнесение начинают со стороны малых масс, которые можно точно установить, и считают пики до последнего, имеющегося на записи. Это трудно сделать, так как гальванометр с максимальной чувствительностью регистрирует даже слабый ионный ток при каждой единице массы. Иногда в конце спектра пики могут отстоять далеко друг от друга, а запись фона может быть неясной; в этом случае можно добавить в образец какое-либо соединение для калибровки. Большинство современных приборов имеет автоматические отметчики масс, но опыт работы показывает, что это не реально там, где более всего необходимо, т. е. при больших массах в конце спектра. Цифровой отсчет массовых чисел, которые вместе с относительной интенсивностью печатаются на спектре, представляется весьма ценным вспомогательным устройством. Однако даже небольшие нарушения регулировки могут привести к уменьшению или увеличению массы на единицу, что может иметь роковые последствия.

Поэтому рекомендуется хорошо проверять цифропечать по записи на гальванометре.

В последнее время широкое применение находят масс-анализаторы, использующие четыре электрических полюса («квадруполь») без магнитного поля [10г] (рис. 3). Ионы, входящие с одной стороны, летят с постоянной скоростью параллельно полюсам (направление  $z$ ), но они колеблются в направлениях  $x$  и  $y$ . Это достигается наложением на полюса как постоянного напряжения, так и радиочастоты. Получается «устойчивое колебание», которое (при определенных значениях  $m/e$ ) позволяет иону проходить от одного конца квадруполя до другого без соударений с полюсами. Поэтому всю длину анализатора будут проходить только ионы с задаваемым значением  $m/e$ . Все остальные ионы будут иметь неустойчивые колебания и не

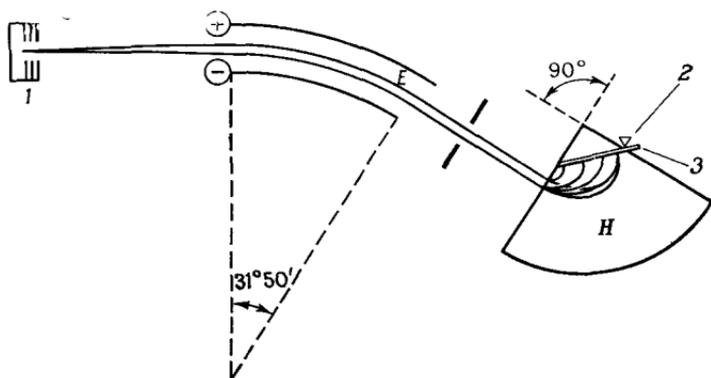


Р и с. 3. Устройство квадруполя

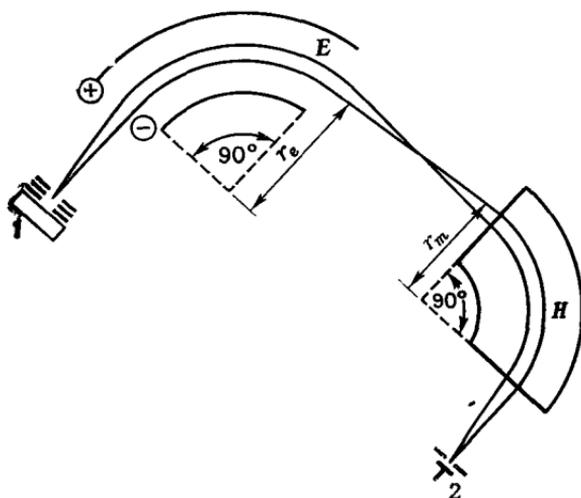
смогут достигнуть коллектора, оседая на полюсах квадруполя, т. е. квадруполь является своего рода фильтром. Сканирование по массам осуществляется одновременным изменением постоянного напряжения и радиочастоты при неизменном их отношении. С анализаторами этого типа было достигнуто разрешение до  $R = 10\,000$ .

Введение электростатического поля перед магнитным (двойная фокусировка) позволяет получать настолько высокое разрешение, что массы частиц могут быть найдены с точностью до трех или четырех десятичных знаков [1, 3—7, 10в, 10г]. На рис. 4а и 4б даны примеры схем таких приборов с двойной фокусировкой. В электрическом поле на положительный ион действует сила в направлении поля; таким образом, путь иона движущегося поперек поля, искривлен. В радиальном электрическом поле (всегда перпендикулярном к направлению полета иона) радиус кривизны  $r_e$  пути иона зависит от энергии иона и напряженности электрического поля. Электрическое поле является анализатором энергии, а не анализатором масс и предназначается для ограничения разброса энергии ионного пучка перед тем, как он войдет в магнитное поле.

Разброс энергии — один из главных факторов, понижающих разрешение простых анализаторов с магнитным отклонением. Соответствующий выбор угла отклонения в электрическом поле также приводит к направленной фокусировке ионного



Р и с. 4а. Масс-анализатор с двойной фокусировкой Маттуха—Херцога  $E$  — электрическое поле,  $H$  — магнитное поле.  
 1 — источник ионов; 2 — электростатический детектор; 3 — фотографическая пластинка.



Р и с. 4б. Масс-анализатор с двойной фокусировкой Нира — Джонсона  $E$  — электрическое поле,  $H$  — магнитное поле.  
 1 — источник ионов; 2 — детектор.

пучка. Масс-анализатор по схеме Маттуха—Херцога с двойной фокусировкой состоит из электростатического (на  $31^{\circ}51'$ ) и магнитного (на  $90^{\circ}$ ) анализаторов (рис. 4а). На выходе электростатического анализатора ионный пучок, содержащий ионы различных масс, однороден по энергии, а магнитное поле дает желаемую дисперсию по массам, фокусируя ионный пучок каждой массы в различные точки. Другая распространенная конструкция прибора с двойной фокусировкой была разработана

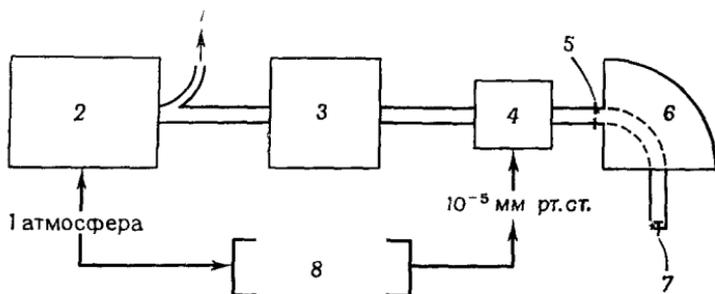


Рис. 5. Комбинация масс-спектрометра с газовым хроматографом.

1—к детектору, 2—газовый хроматограф; 3—промежуточный блок—сепаратор; 4—источник ионов; 5—дозиметр; 6—магнит; 7—детектор; 8—перепад давления

Ниром и Джонсоном (рис. 4б). И электрический и магнитный секторы имеют  $90^\circ$ , и все ионы фокусируются в той же самой точке детектора. На серийных приборах высокого разрешения обычно получают относительно моноэнергетические ионы и по любой схеме доступно разрешение порядка  $40\,000^*$ ). Обе схемы широко используются для точного измерения масс ионов при определении структуры органических соединений.

В последние годы все фирмы предлагают различные типы хроматографов (газовые, газожидкостные и даже жидкостные), соединенные с масс-спектрометром через промежуточный блок (сепаратор), повышающий концентрацию образца в газе-носителе (рис. 5) [10г, 10е]. Времена сканирования достаточно малы и позволяют получать несколько масс-спектров за время прохождения отдельного пика вещества из ячейки хроматографа.

### III МАСС-СПЕКТР

Масс-спектры обычно получают при энергии электронного пучка 70 эВ. Простейший из встречающихся случаев — потеря молекулой одного электрона, когда электронный пучок бомбардирует молекулярный пучок и получается молекулярный \*\*) ион (M). Это катион-радикал. Например, для метанола



Исходный ион-радикал обозначается символом  $\cdot^+$ . Когда заряд локализуется на отдельном атоме, знак заряда указы-

\*) В настоящее время серийно выпускаются приборы с разрешением 70 000 и выше. — Прим. ред.

\*\*) См. примечание к рис. 2б.

вается на этом атоме. Точка под знаком заряда указывает на неспаренный электрон. Многие из этих молекулярных ионов распадаются за время от  $10^{-10}$  до  $10^{-3}$  с и дают в простейшем случае положительно заряженный осколок и радикал. Таким образом, получается ряд осколочных ионов, причем каждый из них может распасться на еще более мелкие осколки. Вновь проиллюстрируем это на метаноле:



Если молекулярные ионы имеют время жизни порядка  $10^{-6}$  с и более, то они достигают коллектора и регистрируются им в виде пика молекулярного иона. Такие пики очень важно выявлять среди остальных, так как они дают молекулярный вес изучаемого соединения. Этот молекулярный вес ближе всего к целочисленному значению, а не представляет собой среднюю величину, получаемую при всех других методах определения молекулярного веса, которые известны химикам-органикам\*).

Масс-спектр — это изображение относительных концентраций положительно заряженных осколков (включая молекулярный ион) в зависимости от их масс. Наиболее интенсивный в спектре пик, называемый максимальным (основным), принимается за 100%, а интенсивности (высота  $\times$  коэффициент чувствительности) других пиков, включая пик молекулярного иона, выражаются в процентах от максимального пика. Конечно, максимальным пиком может быть иногда и пик молекулярного иона. На рис. 2а пик молекулярного иона имеет  $m/e 92$ , а максимальный пик —  $m/e 91$ .

Можно использовать табличное или графическое изображение спектра. Преимущество графической записи состоит в том, что, имея опыт работы, ее можно быстро проанализировать. Однако график должен быть построен так, чтобы без труда различать единицы масс. Например, в результате общего смещения можно принять пик  $m/e 79$  за пик  $m/e 80$ . К сожалению, многие из графиков, публикуемых в журналах, нарисованы часто неразборчиво. Имеются программы для ЭВМ, которые позволяют переводить графики в цифровую запись. Масштаб, используемый в данной книге, позволяет легко различать как отдельные массовые числа, так и положения пиков.

\*) Это связано с тем, что в масс-спектре молекулярный вес относится к одной из изотопных модификаций молекулы, а обычные химические методы определения молекулярного веса имеют дело со смесью естественных изотопов, т. е. со средним (эффективным) молекулярным весом. — *Прим. перев.*

Пики ионов, за исключением пиков изотопов и молекулярных ионов, имеющие интенсивность меньше 3%, на графиках не показаны, если только в этом нет особого смысла.

Пик молекулярного иона является пиком с наибольшим массовым числом, за исключением пиков изотопных ионов.

В связи с тем что в некоторых молекулах могут содержаться изотопы атомов с массой большей, чем наиболее распространенный изотоп, в масс-спектре наблюдаются молекулярные ионы с большей массой.

Ниже будет показано, как измерения интенсивностей пиков изотопных ионов относительно пиков молекулярного иона могут привести к определению молекулярной формулы. В отдельных таблицах, сопровождающих графики масс-спектров в задачах гл. 6 и 7, интенсивность пика молекулярного иона принимается за 100%, а интенсивности пиков изотопных ионов даются относительно интенсивности пика молекулярного иона (рис. 2б).

Если ион с массой  $m_1$  после ускорения распадается до входа в магнитное поле, то он ускоряется как ион с массой  $m_1$ , но диспергируется в магнитном поле как ион с массой  $m_2$ . Возникающий ионный ток регистрируется как слабый широкий пик с кажущейся массой  $m^*$ . Численное значение  $m^*$  определяется формулой

$$m^* = \frac{(m_2)^2}{m_1}.$$

Пик с массой  $m^*$  называется *метастабильным пиком* \*). Измерение массы метастабильного пика дает информацию о том, что ион с массой  $m_2$  получается непосредственно из иона с массой  $m_1$  при потере нейтрального осколка. Примером метастабильного пика является широкий пик около  $m/e$  90 на рис. 2а. Пик иона с массой  $m_1$  соответствует молекулярному иону ( $m/e$  92), а пик иона с массой  $m_2$  находится при  $m/e$  91. Хотя этот метод и полезен при интерпретации спектров, он не будет использоваться в данной книге. Его применение обсуждается в ссылке [1], стр. 153—157, и в ссылке [3]

#### IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОРМУЛЫ

Общая молекулярная формула (или брутто-формула фрагмента) может быть часто получена только путем достаточно точных измерений массы молекулярного иона (масс-спектрометрия высокого разрешения). Это возможно благодаря тому, что атомные массы не являются целочисленными величинами

\*) Правильнее говорить пик метастабильного иона. — Прим. перев.

Таблица IA

Точные массы изотопов

Элемент	Атомный вес	Изотоп	Масса
Водород	1,00797	<sup>1</sup> H	1,00783
		D( <sup>2</sup> H)	2,01410
Углерод	12,01115	<sup>12</sup> C	12,00000 (стандарт)
		<sup>13</sup> C	13,00336
Азот	14,0067	<sup>14</sup> N	14,0031
		<sup>15</sup> N	15,0001
Кислород	15,9994	<sup>16</sup> O	15,9949
		<sup>17</sup> O	16,9991
		<sup>18</sup> O	17,9992
Фтор	18,9984	<sup>19</sup> F	18,9984
Кремний	28,086	<sup>28</sup> Si	27,9769
		<sup>29</sup> Si	28,9765
		<sup>30</sup> Si	29,9738
Фосфор	30,974	<sup>31</sup> P	30,9738
Сера	32,064	<sup>32</sup> S	31,9721
		<sup>33</sup> S	32,9715
		<sup>34</sup> S	33,9679
		<sup>35</sup> S	34,9689
Хлор	35,453	<sup>35</sup> Cl	34,9689
		<sup>37</sup> Cl	36,9659
Бром	79,909	<sup>79</sup> Br	78,9183
		<sup>81</sup> Br	80,9163
Иод	126,904	<sup>127</sup> I	126,9045

(табл. IA). Например, для массового числа 28 можно найти различие между CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>N и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:

<sup>12</sup> C	12,0000	<sup>14</sup> N <sub>2</sub>	28,0062	<sup>12</sup> C	12,0000	<sup>12</sup> C <sub>2</sub>	24,0000
<sup>16</sup> O	15,9949			<sup>1</sup> H <sub>2</sub>	2,0156	<sup>1</sup> H <sub>4</sub>	4,0312
	<u>27,9949</u>			<sup>14</sup> N	<u>14,0031</u>		<u>28,0312</u>
					28,0187		

Таким образом, масса, наблюдаемая для молекулярного иона CO, представляет собой сумму точных масс наиболее распространенных изотопов углерода и кислорода. Она отличается от молекулярного веса CO, основанного на атомных весах, которые являются средним значением весов всех естественных изотопов элемента (например, C = 12,01, O = 15,999).

Находить молекулярную формулу арифметическим методом проб и ошибок довольно утомительная задача. Для этой цели

были составлены таблицы, алгоритмы и программы для ЭВМ [10 г, 13—18]. Поскольку большинство лабораторий не имеет широкого доступа к масс-спектрам высокого разрешения, для упрощения задачи определения возможной молекулярной формулы будут использоваться спектры низкого разрешения, а именно результаты измерений интенсивностей пиков изотопных ионов. Однако этот метод ограничивается случаями, когда интенсивность молекулярного иона настолько велика, что можно с достаточной точностью измерить интенсивности пиков изотопных ионов. В спектре же высокого разрешения положение даже малоинтенсивного пика молекулярного иона можно измерить точно.

Таблица IB содержит основные стабильные изотопы часто встречающихся элементов и их относительное содержание, вычисленное исходя из того, что содержание наиболее распространенного изотопа принято за 100. Отметим, что такое представление данных отличается от многих таблиц изотопного состава, в которых за 100% принимается сумма всех изотопов элемента.

Таблица IB

Элемент	Содержание					
Углерод	<sup>12</sup> C	100	<sup>13</sup> C	1,08		
Водород	<sup>1</sup> H	100	<sup>2</sup> H	0,016		
Азот	<sup>14</sup> N	100	<sup>15</sup> N	0,38		
Кислород	<sup>16</sup> O	100	<sup>17</sup> O	0,04	<sup>18</sup> O	0,20
Фтор	<sup>19</sup> F	100				
Кремний	<sup>28</sup> Si	100	<sup>29</sup> Si	5,10	<sup>30</sup> Si	3,35
Фосфор	<sup>31</sup> P	100				
Сера	<sup>32</sup> S	100	<sup>33</sup> S	0,78	<sup>34</sup> S	4,40
Хлор	<sup>35</sup> Cl	100	<sup>37</sup> Cl	32,5		
Бром	<sup>79</sup> Br	100	<sup>81</sup> Br	98,0		
Иод	<sup>127</sup> I	100				

Предположим, что соединение содержит один атом углерода. Тогда на каждые 100 молекул, содержащих атом <sup>12</sup>C, 1,08 «молекул» содержат атом <sup>13</sup>C, и эти молекулы дадут пик с массой  $M + 1$  и интенсивностью около 1,08% интенсивности пика молекулярного иона. Наличие атомов <sup>2</sup>H дает только очень небольшой вклад в пик  $M + 1$ . Если соединение содержит один атом серы, то в масс-спектре будет наблюдаться пик  $M + 2$  с интенсивностью 4,4% интенсивности пика молекулярного иона. На рис. 2 отмечены пики  $M + 1$  и  $M + 2$ .

Выбор вероятных молекулярных формул, соответствующих измерениям отдельных масс и изотопного состава, сильно облегчается при использовании таблиц, составленных Бейноном \*). Эти таблицы, которые были расширены [13] до масс 500, могут быть использованы и для масс-спектрометрии высокого разрешения. При массе примерно более 250 использование изотопов для определения молекулярной формулы становится неэффективным.

В приложении А приведен сокращенный вариант таблиц Бейнона. Их использование станет более ясным, когда будут разбираться конкретные спектры. На практике измеренные изотопные пики обычно несколько интенсивнее, чем вычисленные, из-за неполного разрешения, двойных соударений (см. ниже) или наложения совпадающего пика примеси. Таблицы ограничены соединениями, содержащими С, Н, О и N. Присутствие S, Cl или Br обычно легко обнаруживается по большому изотопному вкладу в  $M + 2$ . В дальнейшем мы увидим, как можно определять число атомов хлора и брома. Йод, фтор и фосфор содержат всего один изотоп. О наличии этих элементов обычно можно судить по подозрительно слабому пику  $M + 1$ , по картине фрагментации, по другим рассматриваемым спектрам или еще какой-либо дополнительной информации о соединении.

Если присутствуют только С, Н, N, О, F, P, I, то можно вычислить приблизительно ожидаемую величину  $(M + 1)\%$  и  $(M + 2)\%$ , используя следующие формулы:

$$(M + 1)\% = 100 \left\{ \frac{1(M + 1)}{[M]} \right\} \simeq 1,1 \times \text{число атомов С} + \\ + 0,36 \times \text{число атомов N},$$

$$(M + 2)\% = 100 \left\{ \frac{[(M + 2)]}{[M]} \right\} \simeq \frac{(1,1 \times \text{число атомов С})^2}{200} + \\ + 0,20 \times \text{число атомов О}.$$

Применение этих уравнений в основном ограничено случаями, в которых заранее предполагают молекулярную формулу интересующего соединения. Однако в этой книге мы будем иметь дело почти исключительно с задачами, в которых нет никакой предварительной информации о молекулярной формуле.

Трудно переоценить важность определения молекулярного пика, так как он дает точное численное значение молекулярного веса. Даже в тех случаях, в которых молекулярный пик очень мал (и поэтому точное определение  $M + 1$  и  $M + 2$  невозможно),

\*) Первые таблицы Бейнона [3] основаны на  $O = 16,000000$ , а расширенные таблицы [13] — на общепринятом стандарте  $C = 12,000000$ .

часто только небольшая дополнительная информация может привести к идентификации. Эта информация может быть получена из метода синтеза препарата, из картины фрагментации и из других спектров. Сделаем это на примере выбора молекулярной формулы органического соединения, основываясь на данных по изотопному составу.

Нам дана следующая информация:

$m/e$	%
150 ( $M$ )	100
151 ( $M + 1$ )	10,2
152 ( $M + 2$ )	0,88

Масса молекулярного иона равна 150. Таким образом, получаем молекулярный вес. Молекулярный пик  $M + 2$ , очевидно не принадлежит к атомам серы или галогена. Посмотрим в приложении А массу 150. Первый изотопный пик составляет 10,2% молекулярного пика. Перечислим формулы, для которых вклад изотопов в пик  $M + 1$  попадает в произвольно выбранный интервал между 9,0 и 11,0; также перечислим вычисленные значения  $M + 2$ :

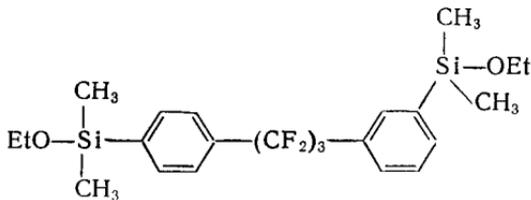
Формула	$M + 1$	$M + 2$
$C_7H_{10}N_4$	9,25	0,38
$C_8H_8NO_2$	9,23	0,78
$C_8H_{10}N_2O$	9,61	0,61
$C_8H_{12}N_3$	9,98	0,45
$C_9H_{10}O_2$	9,96	0,84
$C_9H_{12}NO$	10,34	0,68
$C_9H_{14}N_2$	10,71	0,52

Основываясь на «азотном правиле» (разд. V), можно сразу исключить из этих формул три, так как они содержат нечетное число атомов азота. Пик  $M + 2$  равен 0,88% молекулярного. Это лучше всего подходит к  $C_9H_{10}O_2$ . Однако  $C_8H_{10}N_2O$  нельзя отбросить без дополнительного доказательства. Отметим, что масса 150 является суммой масс наиболее распространенных изотопов этих молекулярных формул: изотопные массы — целые числа (12 для углерода, 14 для азота и т. д.).

Когда имеются атомы других элементов, кроме С, Н, О и N, необходимо определить, каковы они и сколько их (см. обсуждение соответствующего класса органических соединений), и вычесть их массу из молекулярного веса. Тогда состав остатка молекулы определяется по таблице приложения А.

Очень часто химики-органики должны идентифицировать побочные продукты или непредвиденный основной продукт реакции. При этих обстоятельствах можно быстро анализировать даже более сложные молекулы. В связи с тем что соединение имеет известное происхождение, можно сделать разумное предположение о содержащихся в нем элементах. Поучительным мо-

жет быть следующий пример [19]. В ходе полимеризации фторированного кремнийсодержащего мономера



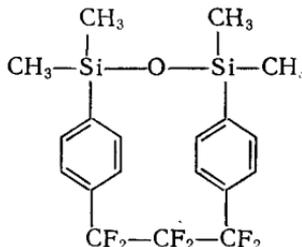
в качестве побочного продукта был получен кристаллический сублимат. Пик молекулярного иона в масс-спектре вещества находился при  $m/e$  434, а максимальный пик — при  $m/e$  419 (т. е.  $M - 15$ ). Пик  $M + 1$  равнялся 31,2% молекулярного, пик  $M + 2$  составлял 10,4%. В предположении, что соединение содержит 6 атомов фтора и 2 атома кремния, была принята молекулярная формула  $C_{19}H_{20}F_6OSi_2$ . Интенсивность пиков  $M + 1$  и  $M + 2$  для этой формулы вычислялась следующим образом:

Составная часть	$M + 1$	$M + 2$	Источник
$C_{19}H_{20}$ (масса 248)	20,85	2,06	приложение А <sup>a</sup>
O	0,04	0,20	табл. IБ
$F_6$	—	—	табл. IБ
$Si_2$	10,20 <sup>б</sup>	6,70 <sup>б</sup>	табл. IБ
Сумма:	31,09	8,96	

<sup>a</sup> Содержание С, Н и О может быть получено непосредственно из расширенных таблиц Бейнона [13]. Альтернативный метод определения содержания С, Н и О состоит в использовании ранее приведенных уравнений:  $(M + 1)^{\circ}/_0 = (1,1) (19) + (0,36) (0) = 20,9\%$  молекулярного,  $(M + 2)^{\circ}/_0 = [(1,1) \times (19)]^2/200 + 0,20 (1) = 2,38\%$  молекулярного

<sup>б</sup>  $2 \times$ (вклад в  $M + 1$  или  $M + 2$  на атом Si).

Хорошее согласие между значениями, вычисленными и определенными из эксперимента, дает твердую уверенность в приведенной молекулярной формуле. Эта информация в сочетании с картиной фрагментации, а также с ИК- и ЯМР-спектрами привела к следующей структуре:



Случай, приведенный выше, является хорошим примером как возможностей, так и ограниченности масс-спектрометрической

идентификации без каких-либо дополнительных химических исследований. Сомнительно, что даже квалифицированный масс-спектрометрист получил бы молекулярную формулу без дополнительной информации о том, что присутствуют атомы кремния и фтора. Подтверждать, конечно, легче, чем диагностировать.

## V. ВЫЯВЛЕНИЕ ПИКА МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА

Идентификация пика молекулярного иона затруднительна в следующих случаях:

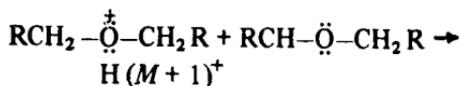
1. Пик молекулярного иона не проявляется или очень мал. В большинстве случаев очевидным выходом является получение спектра при максимальной чувствительности (учитывая снижение разрешения) и использование больших проб. (Иногда большая проба увеличивает пик  $M + 1$ , см. ниже.) Если же по-прежнему пик молекулярного иона не проявляется, то полезно привлечь другие источники информации. Тип соединения может быть известен, и массу молекулы можно установить из картины распада. Например, спирты обычно дают очень слабый пик молекулярного иона, но часто показывают характерный пик, получающийся при потере воды ( $M - 18$ ).

Измерение молекулярного веса (с помощью масс-спектрометра или любым из обычных «мокрых» методов или методом сжигания) совместно с рассмотрением картины фрагментации может помочь определить массу молекулярного иона. Другой выход — приготовление соответствующих производных, что использовалось в ограниченных случаях, но, вероятно, будет использоваться более широко (разд. IX).

2. Пик молекулярного иона есть, но он находится среди ряда пиков, которые могут быть интенсивными или даже доминировать. В этой ситуации основной вопрос — вопрос чистоты. Если можно предположить, что соединение чистое, то обычная проблема — отличить пик молекулярного иона от более интенсивного пика  $M - 1$ . Одним из хороших методов проверки является понижение энергии ионизирующего пучка электронов приблизительно до потенциала появления. Это уменьшит интенсивность всех пиков, кроме пика молекулярного иона, интенсивность которого будет повышаться относительно других пиков, включая пики осколочных (но не молекулярных) ионов примесей.

Другой часто встречающийся метод проверки состоит в увеличении количества вводимой пробы или времени нахождения пробы в ионизационной камере путем понижения выталкивающего напряжения ([1], стр. 55—57). В любом случае увеличивается возможность двойных соударений в ионизационной камере. Обычно в результате двойных соударений молекулярных ион-радикалов, содержащих гетероатом (O, N или S), происхо-

дит возрастание пика  $M + 1$  (т. е. атом водорода переходит от нейтральной молекулы к молекулярному иону).



Таким образом, увеличение интенсивности пика относительно других пиков, когда возрастает величина пробы или уменьшается выталкивающее напряжение, указывает на то, что это пик  $M + 1$ , и косвенно позволяет идентифицировать пик молекулярного иона. Конечно, зависимость интенсивности пика  $M + 1$  от величины пробы следует учитывать только тогда, когда он используется для установления молекулярной формулы соединения, содержащего гетероатом.

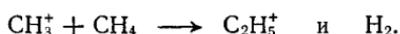
Многие пики можно исключить из числа пиков возможных молекулярных ионов просто на основании разумных структурных требований. В этом отношении часто очень полезно «азотное правило». Оно утверждает, что молекула с четным молекулярным весом либо не должна содержать азот, либо число атомов азота должно быть четным; нечетный молекулярный вес требует нечетного числа атомов азота. Это правило справедливо для всех соединений, содержащих углерод, водород, кислород, азот, серу и галогены, а также многие другие реже встречающиеся атомы, такие, как фосфор, бор, кремний, мышьяк и щелочноземельные элементы. Полезным выводом является утверждение, что простой разрыв (без перегруппировки) ординарной связи дает осколочный ион с нечетной массой из молекулярного иона с четной массой и, наоборот, осколочный ион с четной массой образуется из молекулярного иона с нечетной массой. Для этого вывода существенно также, что такой осколочный ион должен содержать все атомы азота (если они вообще имеются) молекулярного иона. Рассмотрение картины распада в сочетании с другой информацией будет также способствовать идентификации пиков молекулярных ионов. Следует помнить, что приложение А содержит брутто-формулы как осколков, так и молекул.

Затруднения могут быть также связаны с наличием значительных количеств примесей, приводящих к появлению интенсивных пиков вблизи пика молекулярного иона. Здесь опять целесообразно понизить энергию электронного пучка, чтобы повысить относительную интенсивность пика молекулярного иона

(а также пика молекулярного иона примеси). Картина фрагментации часто будет давать ключ к разгадке. Другим полезным техническим приемом определения примесей является микроэффузиометрия\*). Измеренный объем пробы откачивается через молекулярный натекаТЕЛЬ и строится график логарифма интенсивностей рассматриваемых пиков как функция времени. Все пики, принадлежащие той же самой молекуле, дадут линии одного наклона, а пики других компонент с отличающимися молекулярными весами — линии разных наклонов.

Интенсивность пика молекулярного иона зависит от стабильности самого иона. Наиболее стабильными молекулярными ионами являются ионы чисто ароматических систем. Если имеются заместители, которые дают преимущественное направление распада, то пик молекулярного иона будет менее интенсивным, а пики осколков относительно возрастут. Вообще ароматические соединения, сопряженные олефины, насыщенные циклические соединения, некоторые серусодержащие соединения и короткие неразветвленные углеводороды будут давать заметный пик молекулярного иона. Пик молекулярного иона обычно легко выявляется в неразветвленных кетонах, сложных эфирах, кислотах, альдегидах, амидах, простых эфирах и галогенидах. Пик молекулярного иона часто не идентифицируется в алифатических спиртах, аминах, нитритах, нитратах, нитросоединениях, нитрилах и в сильно разветвленных соединениях.

В настоящее время наиболее перспективным методом установления пика молекулярного иона для соединений, которые не дают никакого пика (или очень слабый пик), является химическая ионизация. Проба вводится приблизительно при атмосферном давлении и с большим избытком метана. Метан ионизируется (обычным путем) до первичных ионов  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  и т. д. Они взаимодействуют с избытком метана и дают вторичные ионы:



Вторичные ионы реагируют с образцом (RH):



Очень часто эти ионы  $M + 1$  (квазимолекулярные ионы) преобладают. Они могут распадаться (теряя  $\text{H}_2$ ) и давать характерные пики ионов  $M - 1$ .

\*) Этот способ разработан чл.-корр. АН СССР В. Л. Тальрозе в СССР, и эффузиометрические приставки к отечественным масс-спектрометрам выпускаются промышленностью. См.: Тальрозе В. Л., Гришин В. Д., ДАН СССР, 182, 362 (1968). — Прим. ред.

Считают, что наличие пика  $M-15$  (потеря  $\text{CH}_3$ ), пика  $M-18$  (потеря  $\text{H}_2\text{O}$ ) или пика  $M-31$  (потеря  $\text{OCH}_3$  из метиловых сложных эфиров) и т. д. является подтверждением пика молекулярного иона. Пик  $M-1$  обычен, иногда же наблюдается пик  $M-2$  (потеря  $\text{H}_2$  либо при фрагментации, либо при термоллизе) и даже редко встречающийся пик  $M-3$  (из спиртов). Однако пики в области от  $M-3$  до  $M-14$  говорят о том, что возможны загрязнения или что предполагаемый пик молекулярного иона является на самом деле пиком осколочного иона. Также маловероятны потери фрагментов с массой от 19 до 25 (за исключением потери  $\text{F}=19$  или  $\text{HF}=20$  фторсодержащими соединениями). Потеря 16(O), 17(OH) или 18( $\text{H}_2\text{O}$ ) вероятна, если только в молекуле имеется атом кислорода.

## VI. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОРМУЛЫ

Если бы химику-органику необходимо было выбрать только один вид информации среди всех других, которые обычно получают из спектров или химическим путем, то он, конечно, выбрал бы молекулярную формулу.

Дополнительно к роду и числу атомов молекулярная формула дает показатель ненасыщенности по водороду. Показатель водородной ненасыщенности представляет собой число пар водородных атомов, которые должны быть удалены из «насыщенной» формулы (например,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  для алканов), чтобы получить молекулярную формулу интересующего соединения. Показатель водородной ненасыщенности может быть также назван числом «мест (или степеней) ненасыщенности». Эта формулировка неудовлетворительна, так как водородная ненасыщенность может быть обусловлена циклической структурой, а также кратными связями. Таким образом, рассматриваемый показатель является суммой числа циклов, числа двойных связей и удвоенного числа тройных связей.

Понятие показателя водородной ненасыщенности может быть расширено на кислород, серу, азот, галоген и другие соединения следующим образом.

Для обобщенной молекулярной формулы  $\text{I}_y\text{II}_n\text{III}_z\text{IV}_x$  (например,  $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z\text{O}_n$ ), где

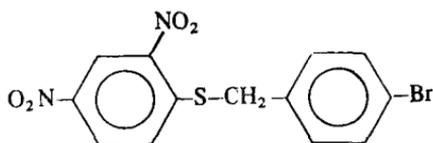
I может быть H, F, Cl, Br, I, D или любой одновалентный атом,

II может быть O, S или любой двухвалентный атом,

III может быть N, P или любой трехвалентный атом,

IV может быть C, Si или любой четырехвалентный атом, показатель водородной ненасыщенности равен  $x - y/2 + z/2 + 1$ . Эту формулу можно применить к молекулам, молекулярным

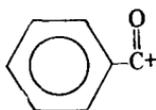
ионам и осколкам. В качестве примера рассмотрим молекулярную формулу  $C_{13}H_9N_2O_4BrS$ . Показатель водородной ненасыщенности может быть  $13 - 10/2 + 2/2 + 1 = 10$ , а структурная формула



(Показатель водородной ненасыщенности равен 4 на каждое бензольное кольцо и 1 на каждую группу  $NO_2$ .)

Для простых молекулярных формул показатель водородной ненасыщенности можно получить сравнением рассматриваемой формулы с молекулярной формулой соответствующего насыщенного соединения.

Когда вышеприведенная формула применяется к ионам с четным числом электронов (все электроны спарены), всегда получается нечетная кратность 0,5. В качестве примера рассмотрим  $C_7H_5O^+$  с водородным показателем 5,5. Удовлетворительной структурой будет



так как потребовалось бы пять с половиной пар водородов, чтобы получить соответствующую насыщенную формулу  $C_7H_{16}O$  ( $C_nH_{2n+2}O$ ). Осколочные ионы с нечетным числом электронов всегда будут давать целочисленное значение показателя водородной ненасыщенности.

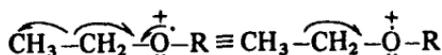
При исследовании терпенов часто приходится делать выбор между двойной связью и циклической структурой. Этот вопрос может быть легко разрешен на микровесах каталитическим гидрированием образца и повторным получением масс-спектра. Если нет еще каких-либо легко восстанавливаемых групп, то увеличение массового числа пика молекулярного иона является мерой числа двойных связей; другими «ненасыщенными местами» должны быть циклы.

Такие простые соображения очень быстро дают химику информацию о структуре. Еще один пример: можно быстро определить, является ли соединение, содержащее один атом кислорода, простым эфиром или карбонильным соединением просто подсчитывая «ненасыщенные места».

## VII. ФРАГМЕНТАЦИЯ

На первый взгляд кажется, что из данных по фрагментации молекул, происходящей при воздействии колоссального избытка энергии, можно только грубо оценивать их структуру. Тем не менее рассмотренные логические обоснования корреляций между картиной спектров и структурой можно охарактеризовать только как элегантные. Проницательность первых исследователей, таких, как Мак-Лафферти, Бейнон, Стенхаген, Райхейдж и Майерсон, привела к ряду рациональных механизмов фрагментации. Они были мастерски обобщены и тщательно разработаны Биманом [1]. Вообще ранее была тенденция представлять молекулярный ион с делокализованным зарядом. Подход Джерасси [2] состоял в локализации положительного заряда или на  $\pi$ -связи (за исключением сопряженных систем), или на гетероатоме. Независимо от того, является ли эта концепция полностью строгой или нет, она является по крайней мере проявлением педагогической изобретательности, и поэтому в этой книге мы будем использовать такие локально заряженные молекулярные ионы.

В первом издании этой книги мы обсуждали механизмы в терминах сдвигов отдельных электронов, которые, по-видимому, соответствуют мономолекулярным процессам в газовой фазе; эти сдвиги изображались той же самой кривой стрелкой, которая обычно используется химиками-органиками для обозначения сдвигов пары электронов. Символизм «рыболовного крючка», введенный Джерасси и др. [2, 20], вполне удачен и будет использоваться нами. Крючок с одной стрелкой обозначает сдвиг отдельного электрона. При разрыве связи требуется смещение двух электронов. Однако во избежание загромождения будет рисоваться только один крючок из пары. Это можно проиллюстрировать на примере разрыва связи C—C рядом с гетероатомом:



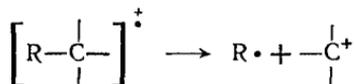
Вероятность разрыва данной связи обусловлена прочностью связи, вероятностью переходов с низкой энергией и стабильностью как заряженных, так и незаряженных осколков, образовавшихся в процессе фрагментации. Для предсказания наиболее вероятных направлений распада молекулярного иона можно использовать, до некоторой степени, наши знания о пиролитическом распаде. Из-за крайне низкого давления паров в масс-спектрометре столкновения осколков маловероятны и их распад является главным образом мономолекулярным. Это предположение, подтвержденное картотекой стандартных спектров. —

основа для обширной информации, получаемой из картины фрагментации молекулы. В то время как обычная органическая химия имеет дело с реакциями, вызванными химическими реагентами, теплом или светом, масс-спектрометрия рассматривает результаты воздействия ионизирующего пучка электронов, бомбардирующих органическую молекулу при давлении паров около  $10^{-5}$  мм рт. ст. Используя общепринятые представления физической органической химии, можно сформулировать ряд общих правил для предсказания в спектре наиболее характерных пиков.

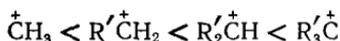
1. Для неразветвленных соединений относительная интенсивность молекулярного иона максимальна и понижается по мере увеличения разветвленности.

2. С увеличением молекулярного веса в гомологическом ряду относительная интенсивность молекулярного иона обычно уменьшается. Исключением, по-видимому, являются эфиры жирных кислот.

3. Распад идет преимущественно по разветвленным атомам углерода. Чем больше разветвление, тем вероятнее распад. Это результат повышения стабильности третичного карбониевого иона по сравнению со вторичным, который в свою очередь стабильнее первичного:



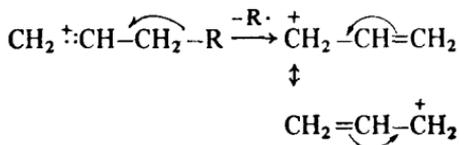
Порядок стабильности катионов:



Вообще наибольший заместитель в разветвленной цепи отщепляется легче в виде радикала, вероятно, потому, что радикал с длинной цепью может легче стабилизироваться за счет делокализации одного электрона.

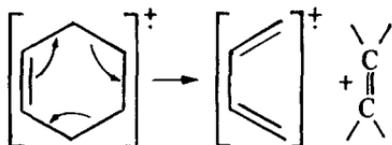
4. Двойные связи, циклические структуры и особенно ароматические (или гетероароматические) циклы стабилизируют молекулярный ион и таким образом повышают вероятность его появления.

5. Двойные связи способствуют аллильному распаду и дают резонансно-стабилизированный аллильный карбониевый ион

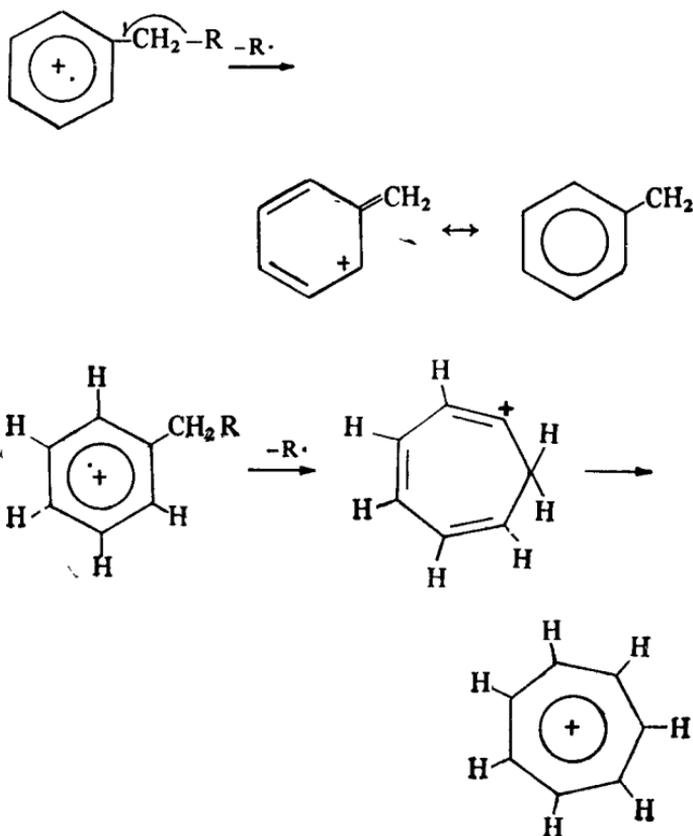


(см. последовательность в правиле 3).

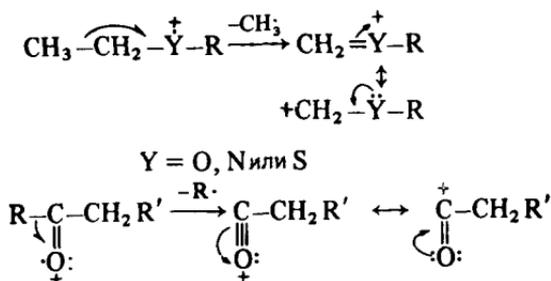
6. Насыщенные циклы имеют тенденцию терять боковые цепи при  $\alpha$ -связи. Это просто особый случай разветвления (правило 3). Положительный заряд остается на фрагменте цикла. Ненасыщенные циклы могут подвергаться ретродиеновому распаду:



7. Распад ароматических алкилзамещенных соединений наиболее вероятен по  $\beta$ -связи относительно цикла. В результате получается резонансно-стабилизированный бензил-ион или, скорее всего, непосредственно тропилий-ион (см. последовательность в правиле 3):



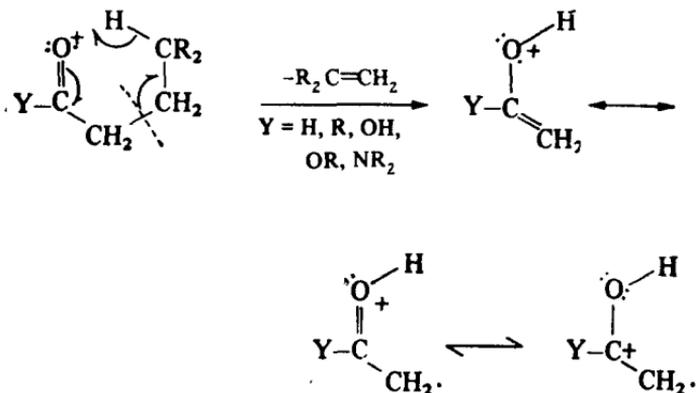
8. Связи C—C, следующие за гетероатомом, часто разрываются, оставляя заряд на фрагменте, содержащем гетероатом, несвязывающие электроны которого обеспечивают резонансную стабилизацию:



9. Распад часто связывается с удалением небольших стабильных нейтральных молекул, таких, как моноокись углерода, олефины, вода, аммиак, сероводород, цианистый водород, меркаптаны, кетены или спирты.

### VIII. ПЕРЕГРУППИРОВКИ

Перегруппировочные ионы представляют собой осколки, происхождение которых нельзя описать простым разрывом связей в молекулярном ионе. Они получаются в результате внутримолекулярной атомной перегруппировки в процессе фрагментации. Особенно широко распространены перегруппировки, включающие миграцию атомов водорода в молекулах, содержащих гетероатом. Одним из важных примеров является так называемая перегруппировка Мак-Лафферти:



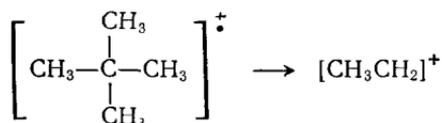
Для того чтобы молекула могла претерпеть перегруппировку Мак-Лафферти, она должна иметь соответствующим образом

расположенные гетероатомы (например, O),  $\pi$ -систему (обычно двойную связь) и отделяемый водород ( $\gamma$  по отношению к группе C=O).

Такие перегруппировки часто приводят к появлению интенсивных характеристических пиков, крайне полезных для целей идентификации. Они часто объясняются низкоэнергетическими переходами и дают продукты с повышенной стабильностью. Перегруппировки, связанные с отщеплением стабильной нейтральной молекулы, широко распространены (например, потеря олефина в процессе перегруппировки Мак-Лафферти) и будут встречаться при рассмотрении масс-спектров химических соединений.

Пики перегруппировочных ионов можно различать, рассматривая массовые числа ( $m/e$ ) осколочных ионов и соответствующих им молекулярных ионов. Простой (без перегруппировки) распад молекулярного иона с четным массовым числом дает осколочный ион с нечетным массовым числом (см. стр. 39), а простой распад молекулярного иона с нечетным массовым числом дает осколок с четным массовым числом. Если наблюдаемая масса осколочного иона отличается на единицу от ожидаемой массы, получающейся при простом распаде (например, осколка с четным массовым числом из молекулярного иона с четным массовым числом), то это указывает на перегруппировку водорода, сопровождающую фрагментацию. Пики перегруппировочных ионов можно узнать при рассмотрении следствия из «азотного правила» (разд. V). Таким образом, пик с четным массовым числом, возникающий из молекулярного иона с четным массовым числом, получается в результате двух распадов, которые могут сопровождаться перегруппировкой.

Первые масс-спектрометристы, работавшие в нефтяной промышленности, отмечали «случайные» перегруппировки углеводородов. Например:



Базируясь только на теории основного состояния, нельзя наглядно объяснить эти перегруппировки.

## IX. ПРОИЗВОДНЫЕ

Если соединение имеет низкую летучесть или если нельзя определить массу молекулярного иона, то можно приготовить подходящие производные. Выбранное производное исследуемого

соединения должно иметь повышенную летучесть, предсказываемый тип распада, упрощенную картину фрагментации или повышенную стабильность молекулярного иона.

Соединения, содержащие несколько полярных групп, могут иметь очень низкую летучесть, например сахара, аминокислоты и двухосновные карбоновые кислоты. Ацетилирование гидроксильных и аминогрупп и метилирование свободных кислот являются очевидной и полезной альтернативой для повышения летучести и получения характеристических пиков \*). По-видимому, менее очевидно использование триметилсилилпроизводных гидроксильных, amino-, сульфгидрильных групп и карбоновых кислот. Триметилсилильные производные сахаров и аминокислот достаточно летучи, чтобы проходить через газохроматографические колонки. Пик молекулярного иона триметилсилильных производных проявляется не всегда, но пик  $M-15$ , возникающий при разрыве одной из связей  $Si-CH_3$ , обычно хорошо виден.

Для определения углеродного скелета молекулы кетонов используется их восстановление до углеводов. Полипептиды восстанавливаются с помощью  $LiAlH_4$  до полиаминоспиртов, которые летучи и дают предсказываемую картину фрагментации. Для получения масс-спектров также используются метилирование и трифторацетилирование три- и тетрапептидов.

## Х. МАСС-СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В этом разделе на основании наиболее полезных для идентификации обобщений кратко описаны масс-спектры многих классов органических соединений. Для выяснения деталей можно обращаться к цитированной литературе (в особенности к полной обработке спектров, сделанной Будзикевичем, Джерасси и Вильямсом [2, 20]). Приведенная литература скорее выборочная, чем исчерпывающая. Таблица наиболее распространенных фрагментных ионов дана в приложении Б. Таблица чаще всего элиминируемых фрагментов (незаряженных) представлена в приложении В. Более исчерпывающий перечень общих фрагментных ионов имеется в [10e, 29].

---

\*) Следует различать характеристические (по-английски characteristic) пики, которые указывают на определенную группу атомов, т. е. на ион, позволяющий судить о типе органического соединения, и характерные (по-английски prominent) пики, которые по смыслу переводятся еще как заметные, значительные, выделяющиеся или интенсивные пики и отражают только вид этих пиков на фоне общей картины спектра. Часто эти два понятия вообще отождествляются. — *Прим. ред.*

## Углеводороды

### Насыщенные углеводороды [11]

В большинстве работ по масс-спектрометрии исследовались углеводороды, представляющие интерес для топливной промышленности. Правила 1—3 (стр. 44) полностью применимы; пики продуктов перегруппировки, даже обычные, являются необычно интенсивными (беспорядочные перегруппировки), и в литературе имеется большое число примеров для сравнения.

В насыщенных углеводородах с неразветвленной цепью всегда присутствует пик молекулярного иона ( $M$ ), хотя в соединениях с длинной цепью он имеет низкую интенсивность. Тип фрагментации характеризуется группами пиков (кластерами), причем соответствующие пики в каждой группе отличаются на 14 а. е. м. ( $\text{CH}_2$ ). Наибольший пик в каждой группе соответствует фрагменту  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ; он сопровождается фрагментами  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ . Наиболее интенсивными фрагментами являются  $\text{C}_3$  и  $\text{C}_4$ . Интенсивность фрагментов уменьшается по плавной кривой до  $M - \text{C}_2\text{H}_5$ ; пик  $M - \text{CH}_3$  или очень слаб, или отсутствует. Соединения, содержащие более чем 8 атомов углерода, дают довольно похожие спектры, поэтому идентификация зависит от пика молекулярного иона.

Спектры разветвленных насыщенных углеводородов чрезвычайно похожи на спектры соединений с неразветвленной цепью, но плавный ход кривой уменьшения интенсивности нарушается тем, что становится более вероятной фрагментация с отрывом целой ветви (ср., например, рис. 6, а и б).

На рис. 6, б пики с  $m/e$  169 и 85 соответствуют расщеплению с одной из сторон разветвления, причем заряд сохраняется на замещенном атоме углерода. Разность молекулярного веса и суммы этих фрагментов дает фрагмент  $-\text{CH}-\text{CH}_3$ . Отметим, кроме того, отсутствие фрагмента  $\text{C}_{11}$ , который не может получиться при простом распаде. Наконец, присутствие отчетливого пика  $M-15$  также указывает на ответвление метильной группы. Фрагмент, возникающий при разрыве связи на месте разветвления углеродной цепи, приводит к потере одного атома водорода, так что результирующий пик  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  является характеристическим и тем самым более интенсивным, чем соответствующий пик  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . Поскольку часто наблюдаются беспорядочные перегруппировки (рандомизация или «перемешивание» водородов), для окончательной идентификации веществ широко используются масс-спектры соединений с известной структурой.

Насыщенные циклы в углеводородах повышают относительную интенсивность пика молекулярного иона, а также

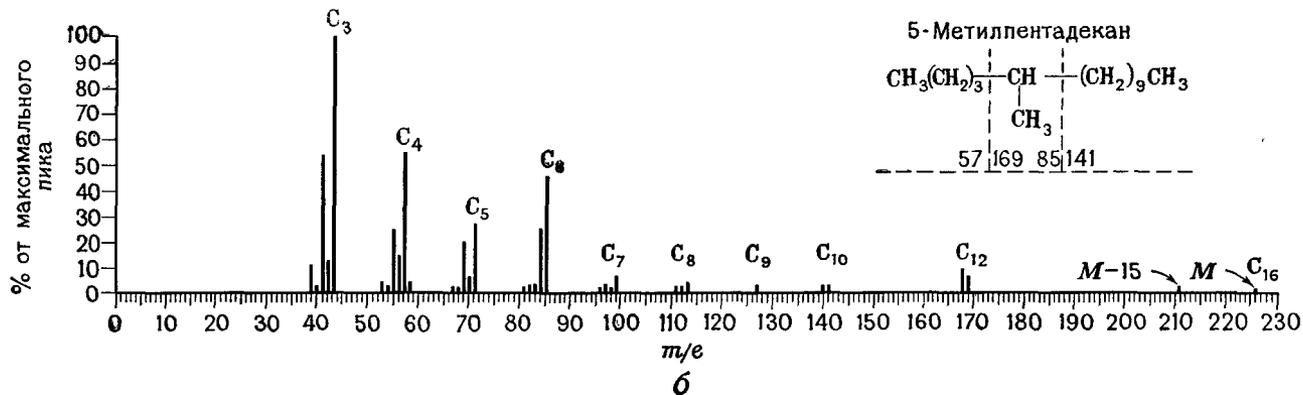
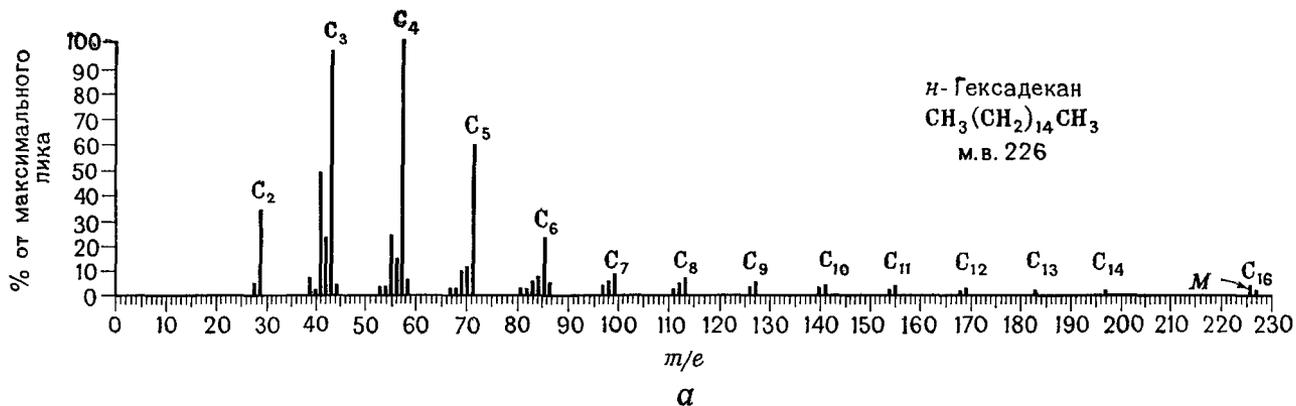


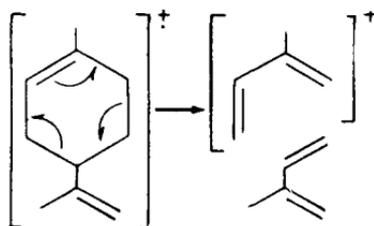
Рис. 6. Изомерные углеводороды C<sub>16</sub>.

благоприятствуют расщеплению по связи, соединяющей цикл с остальной частью молекулы (правило 6). Фрагментация цикла обычно характеризуется потерей двух атомов углерода в виде  $C_2H_4$  ( $m/e$  28) и  $C_2H_5$  ( $m/e$  29). Эта тенденция терять фрагменты с четной массой, подобные  $C_2H_4$ , дает спектр, в котором содержание ионов с четной массой больше, чем в спектре ациклического углеводорода. Как и в разветвленных углеводородах, разрыв связи С—С сопровождается потерей атома водорода. Поэтому характеристическими пиками являются  $C_nH_{2n-1}$  и  $C_nH_{2n-2}$ .

### Олефины [11]

Пик молекулярного иона олефинов, в особенности полиолефинов, обычно отчетлив. Определение положения двойной связи в ациклических олефинах затруднено вследствие легкости ее миграции во фрагментах. В циклических (в особенности полициклических) олефинах определение положения двойной связи часто очевидно благодаря сильной тенденции к аллильному расщеплению почти без миграции двойной связи (правило 5). Сопряжение с карбонильной группой также фиксирует положение двойной связи. Подобно насыщенным углеводородам, ациклические олефины характеризуются группами пиков с интервалами в 14 а. е. м. В этих группах пики  $C_nH_{2n-1}$  и  $C_nH_{2n}$  более интенсивны, чем пики  $C_nH_{2n+1}$ .

Циклические олефины обычно дают отчетливый пик молекулярного иона. Единственным типом расщепления является расщепление типа гомолитической ретродиеновой реакции, как показано на примере лимонена:



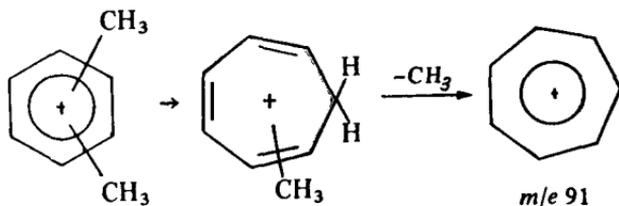
### Алкилароматические углеводороды

Ароматическое кольцо в молекуле стабилизирует пик молекулярного иона (правило 4), который является достаточно интенсивным для точных измерений по пикам  $M + 1$  и  $M + 2$ .

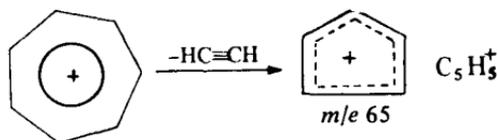
Характерный пик (часто максимальный пик) с  $m/e$  91 ( $C_6H_5CH_2^+$ ) указывает на алкилзамещенное бензольное кольцо. Разветвление у  $\alpha$ -углеродного атома приводит к массам,

большим, чем 91 с инкрементами (гомологическими разностями) 14, причем заместители с увеличением размеров элиминируются легче (правило 3). Высокая интенсивность пика иона с массой 91 не исключает, однако, возможности разветвления у  $\alpha$ -углеродного атома, так как этот очень стабильный фрагмент может получиться в результате перегруппировки. При подобном бензильном расщеплении связи С—Н образуется обособленный, а иногда и характерный пик  $M-1$ .

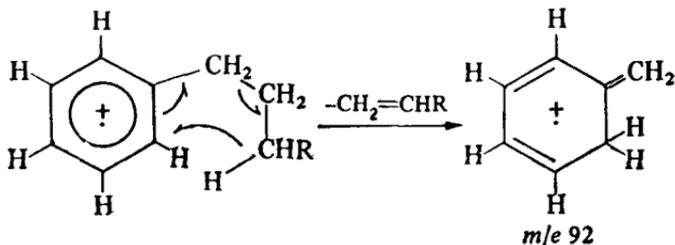
Показано, что в большинстве случаев ион с массой 91 скорее имеет строение тропилиевого, чем бензильного катиона. Это объясняет легкую потерю метильной группы ксилолом, хотя толуол ее так легко не теряет. Образовавшийся молекулярный ион перегруппировывается в исходный тропилиевый ион-радикал, который затем расщепляется до простого тропилиевого иона ( $C_7H_7^+$ ):



Часто наблюдающийся пик при  $m/e$  65 появляется в результате элиминирования нейтральной молекулы ацетилена из тропилиевого иона:



Если алкильная группа длиннее  $C_2$ , то наблюдаемый пик с  $m/e$  92 связан с перегруппировкой водорода с элиминированием нейтральной молекулы олефина:



В моноалкилбензолах проявляется характеристическая группа пиков  $m/e$  77 ( $C_6H_5^+$ ), 78 ( $C_6H_6^+$ ) и 79 ( $C_6H_7^+$ ), обусловленная  $\alpha$ -расщеплением и перегруппировками водорода.

Алкилированные полифенилы и алкилированные полициклические ароматические углеводороды показывают точно такое же  $\beta$ -расщепление, как и алкилбензолы.

### Гидроксилсодержащие соединения

#### Спирты

Пик молекулярного иона первичных или вторичных спиртов очень небольшой, а для третичных спиртов вообще неразличим. Молекулярный ион *n*-пентанола является чрезвычайно мало интенсивным по сравнению с его ближайшими гомологами. Для получения молекулярного пика могут быть использованы приемы, упомянутые выше.

Разрыв связи C—C вблизи атома кислорода — общее явление (правило 8). Так, первичные спирты показывают характерный пик, обусловленный ионом  $CH_2=\overset{+}{O}H$  ( $m/e$  31). Вторичные и третичные спирты расщепляются аналогично, давая ха-

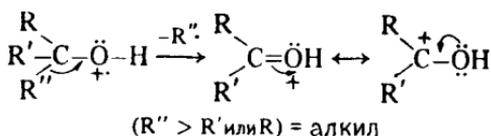
рактерный пик, связанный соответственно с ионом

$$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C=\overset{+}{O}H \\ \diagup \\ H \end{array}$$

( $m/e$  45, 59, 73 и т. д.) и ионом

$$\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ C=\overset{+}{O}H \\ \diagup \\ R' \end{array} \quad (m/e \text{ 59, 73, 87}$$

и т. д.). Большой заместитель отщепляется легче (правило 3):

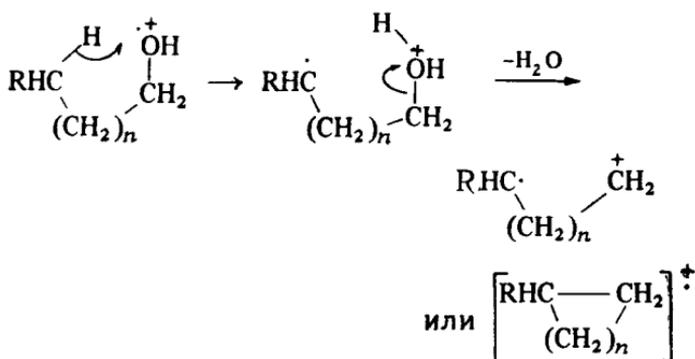


Когда R и (или)  $R' = H$ , обычно бывает виден пик  $M-1$ .

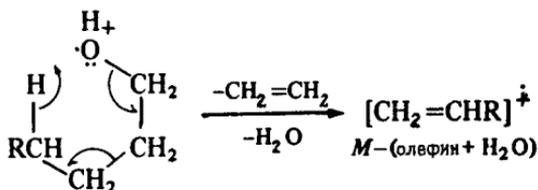
Первичные спирты, кроме основного разрыва связи C—O около атома кислорода, дают гомологическую серию пиков с  $m/e$  45, 59, 73, ..., интенсивность которых прогрессивно уменьшается. Эти пики получаются в результате разрыва связей C—C, достаточно удаленных от атома кислорода. В спиртах с длинной цепью (больше  $C_6$ ) преобладающей становится фрагментация по типу углеводородов; фактически спектр похож на спектр соответствующего олефина.

Спектр первичного спирта иногда осложняется малоинтенсивными пиками  $M-2$  ( $R-\text{CH}=\overset{\cdot\cdot}{\overset{+}{\text{O}}}$ ) и  $M-3$  ( $R-\text{C}\equiv\overset{\cdot\cdot}{\overset{+}{\text{O}}}$ ) вблизи очень слабого или неразличимого пика молекулярного иона.

Обособленный и иногда характерный пик может быть обычно найден при  $M-18$ , что соответствует отщеплению молекулы воды. Этот пик наиболее заметен в спектрах первичных спиртов. Такое элиминирование при электронном ударе можно представить следующим образом:



Этот путь соответствует потере  $\text{OH}$  и  $\gamma$ -водорода ( $n=1$ ) или  $\delta$ -водорода ( $n=2$ ); циклическая структура не доказана, а является главным образом одной из возможных структур для образовавшегося катион-радикала. Пик  $M-18$  часто бывает увеличен за счет термического разложения высших спиртов на горячей поверхности системы ввода. Элиминирование воды вместе с элиминированием олефина из первичных спиртов объясняет наличие пика  $M$ —(олефин +  $\text{H}_2\text{O}$ ), т. е. пика  $M-46$ ,  $M-74$ ,  $M-102$ ,...



Ион олефина затем распадается с последующим выделением этилена.

Спирты, имеющие разветвления и содержащие метильные группы (например, терпеновые спирты), часто дают довольно интенсивный пик иона  $M-33$  в результате потери одновременно и  $\text{CH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

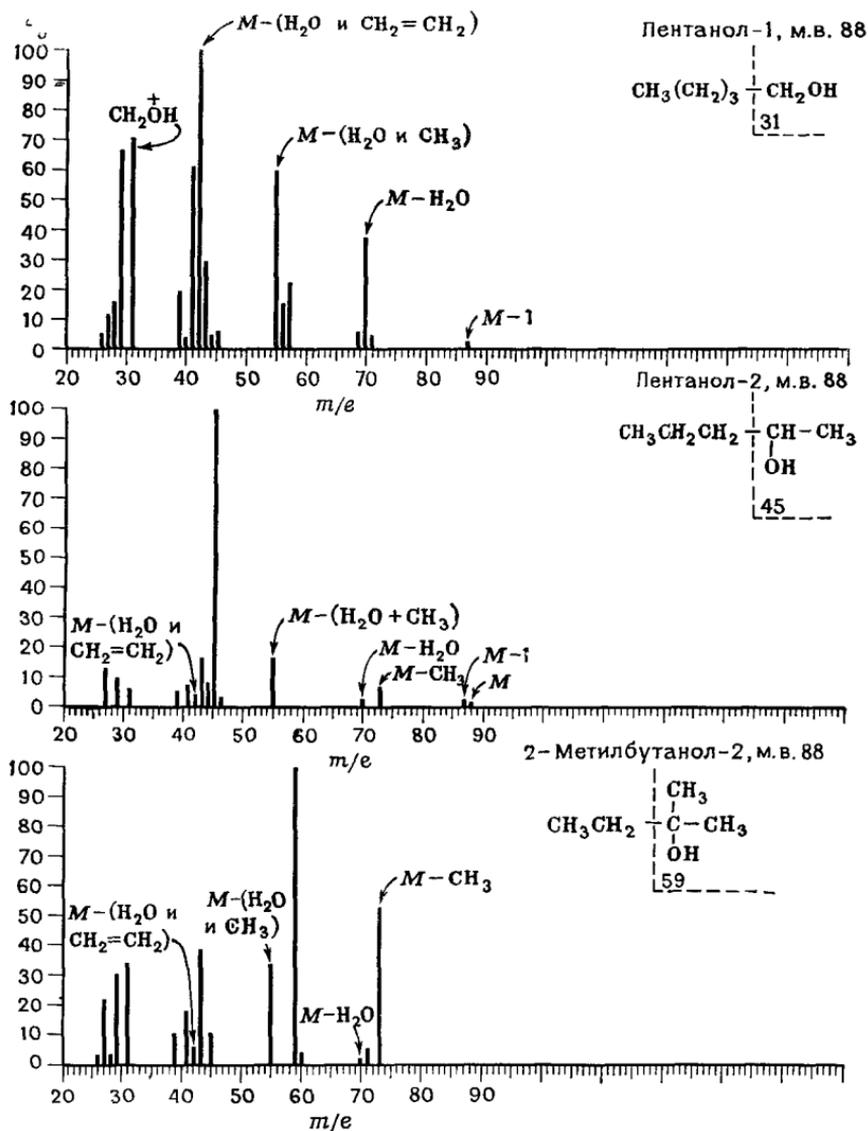
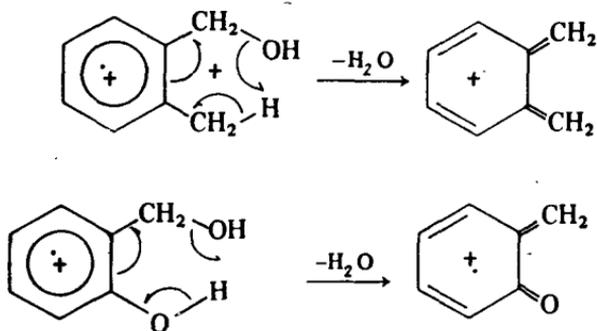


Рис. 7. Изомерные пентанолы.

Фрагментация циклических спиртов идет сложными путями [2]; например, циклогексанол ( $M = m/e$  100) дает  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}^+$  при простой потере  $\alpha$ -водородного атома, теряет  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием  $\text{C}_6\text{H}_{10}^+$  (в котором возможна, по-видимому, не одна мостиковая бициклическая структура) и образует  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$  ( $m/e$  57) путем сложного расщепления цикла.



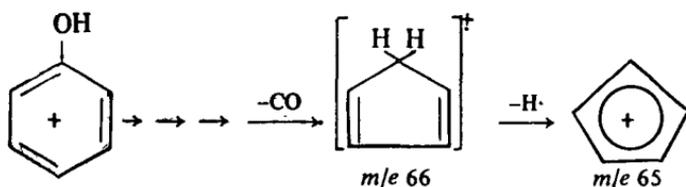
Потеря  $H_2O$  приводит к обособленному пику  $M-18$ , что является общей закономерностью, особенно явно проявляющейся для некоторых *орто*-замещенных бензиловых спиртов.



Здесь также выделяется ароматическая группа с  $m/e$  77, 78 и 79, возникающая при сложном распаде.

### Фенолы

Заметный пик молекулярного иона облегчает идентификацию фенолов. В самом феноле пик молекулярного иона является основным пиком, пик  $M-1$  небольшой. В крезоле пик  $M-1$  больше молекулярного пика за счет легкого расщепления бензильной связи  $C-H$ . В фенолах обычно находят также пик осколочного иона с  $m/e$  77 и пики, возникающие при потере  $CO$  ( $M-28$ ) и  $CHO$  ( $M-29$ ):



### Простые эфиры

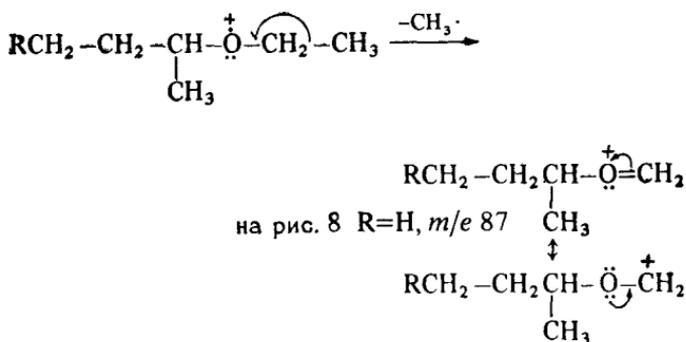
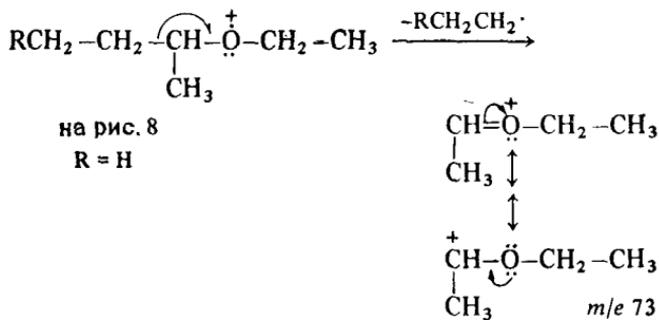
#### Алифатические эфиры

Пик молекулярного иона (он на две атомные единицы массы больше, чем у соответствующего углеводорода) невелик, но при увеличении напуска пробы пик молекулярного иона или пик  $M+1$  (возникающий при переносе  $H\cdot$  за счет ион-молекулярных столкновений, см. разд. V) становится заметным.

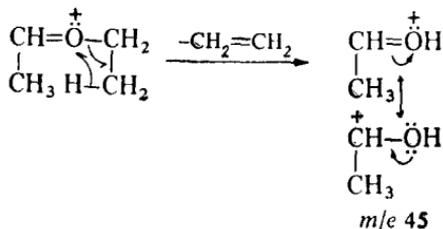
Наличие атома кислорода может быть определено по интенсивным пикам ионов с  $m/e$  31, 45, 59, 73, ... . Они соответствуют фрагментам  $RO^+$  и  $ROCH_2^+$ .

Фрагментация идет по двум основным направлениям:

а) Разрыв связи С—С рядом с атомом кислорода ( $\alpha, \beta$ -связь, правило 8, разд. VII):



Основной пик может получаться за счет одного из этих кислородсодержащих ионов. В указанном случае предпочтительным направлением расщепления является первое, когда вторичный атом углерода теряет больший фрагмент. Однако первичный фрагмент распадается далее, давая часто основной пик (рис. 8); вклад распада велик, когда разветвление находится у  $\alpha$ -углеродного атома:



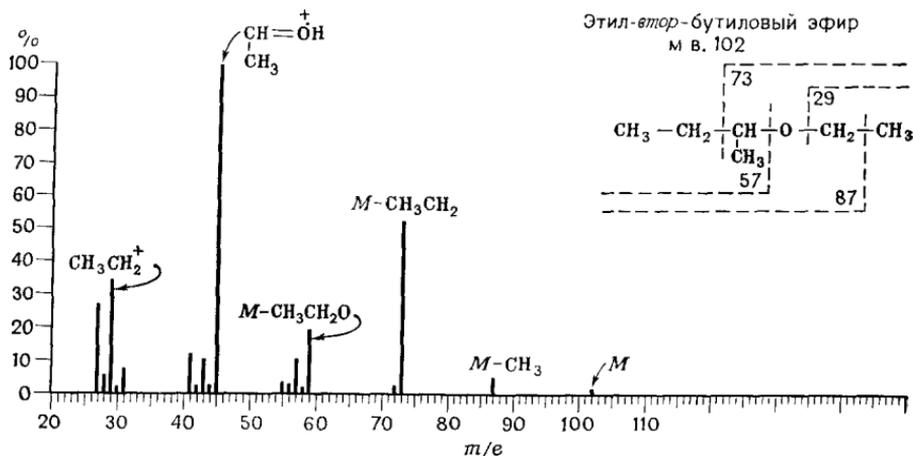
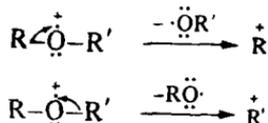


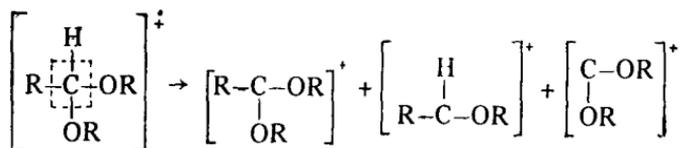
Рис. 8. Этил-втор-бутиловый эфир

б) Разрыв связи C—O, когда заряд остается на алкильном фрагменте:



(правило 8, разд. VII). Как и следовало ожидать, в спектрах эфиров с длинной цепью преобладает углеводородный тип фрагментации.

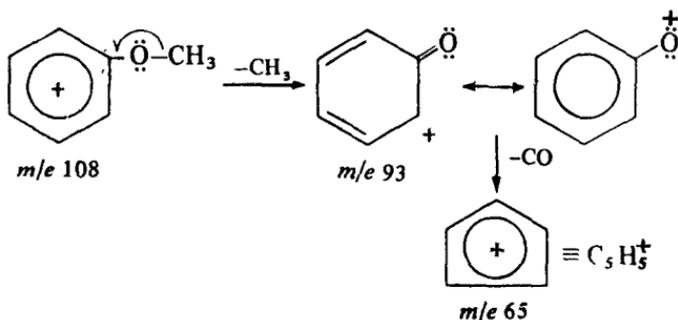
Ацетали — особый класс эфиров. Их масс-спектры характеризуются крайне слабым пиком молекулярного иона, характерными пиками M—R, M—OR и слабым пиком M—H. Оба этих распада происходят при участии атома кислорода и поэтому легко. Как обычно, элиминирование большей группы предпочтительно. Как и в алифатических эфирах, первоначально образовавшиеся кислородсодержащие фрагменты могут распадаться далее с водородной перегруппировкой и элиминированием олефина:



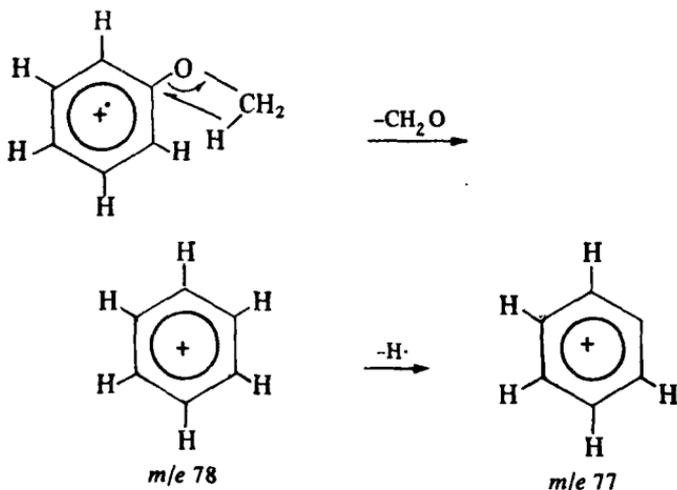
Кетали ведут себя аналогичным образом.

### Ароматические эфиры

Пик молекулярного иона ароматических эфиров является характерным. Первичный акт распада происходит по связи в  $\beta$ -положении к кольцу, и первоначально образовавшийся ион может распадаться далее. Так, анизол с молекулярным весом 108 дает ионы с  $m/e$  93 и 65:

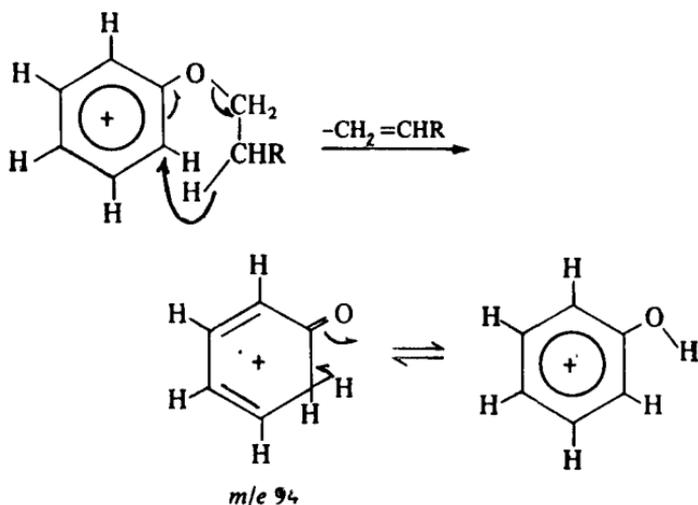


Характеристические ароматические пики с  $m/e$  78 и 77 могут образоваться из анизола следующим путем:



Когда алкильная группа в арилалкиловом эфире содержит два или более атомов углерода, расщепление в  $\beta$ -положении к кольцу сопровождается водородной перегруппировкой, как отмечено выше для алкилбензолов. Очевидно, расщепление скорее

идет при участии кольца, чем атома кислорода; разрыв связи С—С, следующей за атомом кислорода, несуществен:

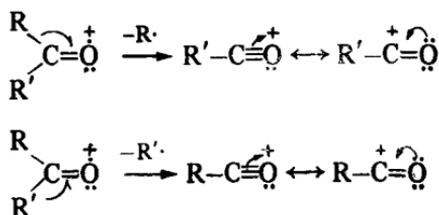


Дифениловые эфиры путем сложных перегруппировок дают пики  $M-H$ ,  $M-CO$  и  $M-CHO$ .

## Кетоны

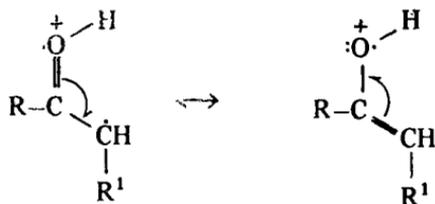
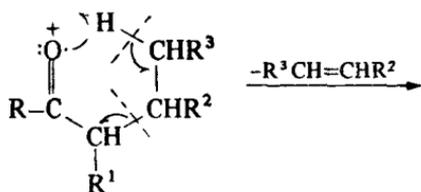
### Алифатические кетоны

Пик молекулярного иона кетонов обычно выражен довольно отчетливо. Интенсивные пики фрагментации алифатических кетонов обусловлены разрывом связи С—С, соседней ( $\alpha$ ) с атомом кислорода, причем заряд сохраняется на кислородсодержащем фрагменте. Таким образом, как и в случае спиртов и эфиров, разрыв снова происходит по связи С—С, следующей за атомом кислорода:



Это расщепление приводит к пикам ионов с  $m/e$  43, 57 или 71, ... . Основной пик очень часто обусловлен отрывом большей алкильной группы.

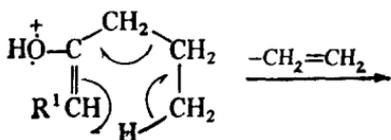
Когда одна из алкильных цепей, связанных с группой  $C=O$ , содержит три или более атомов углерода, происходит разрыв связи  $C-C$  через одну от карбонильной группы ( $\alpha, \beta$ -связь), сопровождающийся водородной перегруппировкой. При этом интенсивный пик имеет  $m/e$  58, 72 или 86, ... (перегруппировка Мак-Лафферти):



Простой разрыв  $\alpha, \beta$ -связи не наблюдается. Он давал бы ион низкой стабильности с двумя соседними положительными

центрами  $\text{R}-\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ . Когда R содержит три или более

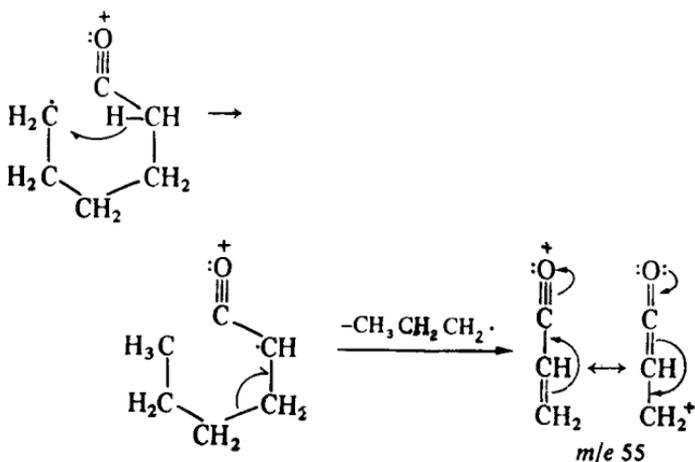
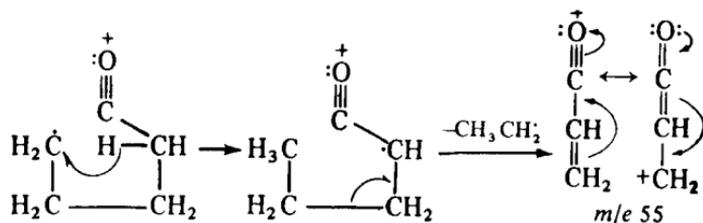
атомов углерода, первоначально образовавшийся ион может вновь расщепляться с водородной перегруппировкой:



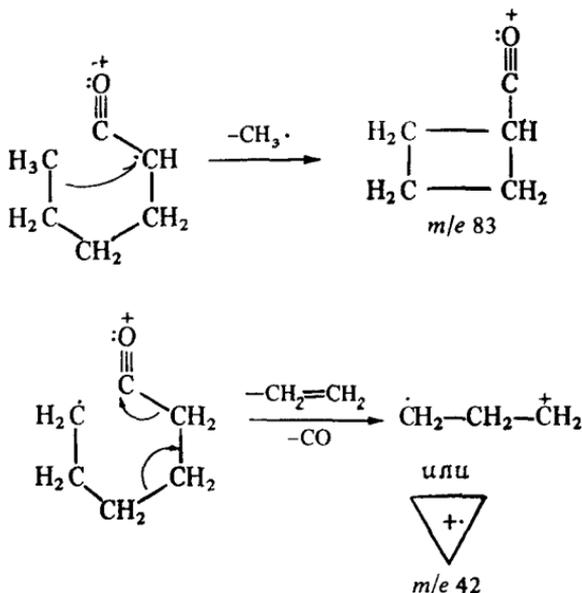
Заметим, что в кетонах с длинной цепью углеводородные пики не отличаются от ацильных (без использования приборов высокого разрешения). Сложные расщепления в кетонах иногда затрудняют определение конфигурации углеродной цепи. Восстановление карбонильной группы до метиленовой приводит к соответствующим углеводородам, характер фрагментации которых позволяет установить углеродный скелет.

Циклические кетоны [60 — 62]

Пик молекулярного иона в циклических кетонах является характерным. Как и в алифатических кетонах, первичное расщепление циклических кетонов происходит по соседству с карбонильной группой, но ион, образовавшийся при этом, должен подвергнуться дальнейшему расщеплению, чтобы дать фрагмент. Основной пик в спектре циклопентанона и циклогексанона соответствует  $m/e$  55. Механизм в обоих случаях сходен: водородная перегруппировка первичного радикала до сопряженного вторичного радикала, за которой следует образование резонансно-стабилизированного иона с  $m/e$  55:



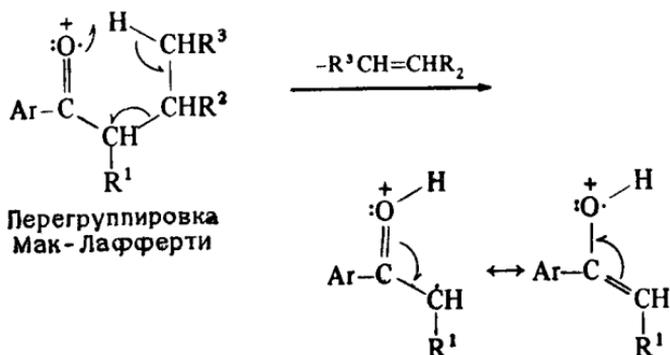
Другие отчетливые пики с  $m/e$  83 и 42 в спектре циклогексано-на объясняются следующим образом:



### Ароматические кетоны

Пик молекулярного иона ароматических кетонов выделяется. Расщепление арилалкилкетонов происходит по связи в  $\beta$ -положении к кольцу, причем образуется характеристический фрагмент  $\text{ArC}\equiv\overset{+}{\text{O}}$ , который обычно является максимальным пиком. Потеря  $\text{CO}$  этим фрагментом дает «фенильный» ион (с  $m/e$  77 в случае ацетофенона). Разрыв связи, соседней с кольцом, дает фрагмент  $\text{RC}\equiv\overset{+}{\text{O}}$ , причем он не так важен, хотя иногда увеличивается при наличии электроноакцепторных групп (уменьшается в присутствии электронодонорных групп) в *пара*-положении арильного радикала.

Если алкильная цепь содержит три или более атомов углерода, то происходит разрыв связи  $\text{C}-\text{C}$  через одну от карбонильной группы, сопровождающийся водородной перегруппировкой. Это тот же случай расщепления, отмеченный для алифатических кетонов, которое протекает через циклическое переходное состояние и приводит к элиминированию олефина и образованию стабильного иона:



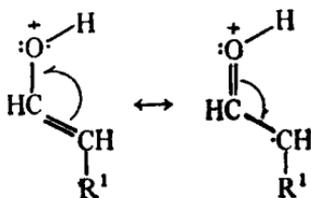
Несимметричные диарилкетоны расщепляются, давая оба из ожидаемых ионов  $\text{ArC}\equiv\overset{+}{\text{O}}$ .

### Альдегиды

#### Алифатические альдегиды

Пик молекулярного иона алифатических альдегидов обычно заметен. Разрыв связей C—H и C—C, следующих за атомом кислорода, приводит к пикам ионов  $M-1$  и  $M-R$  ( $m/e$  29,  $\text{CHO}^+$ ). Пик  $M-1$  хорошо виден даже для альдегидов с длинной цепью, но пик с  $m/e$  29 в альдегидах с  $\text{C}_4$  и выше обусловлен углеводородным ионом  $\text{C}_2\text{H}_5^+$ .

В альдегидах, содержащих четыре и более атомов углерода, происходит расщепление Мак-Лафферти  $\alpha,\beta$ -связи C—C, что приводит к интенсивному пику ионов с  $m/e$  44, 58 или 72, ... в зависимости от  $\alpha$ -заместителей. Таким является резонансно-стабилизированный ион, образовавшийся через циклическое переходное состояние, как было показано ранее для алифатических кетонов ( $\text{R}=\text{H}$ ):



В альдегидах с прямой цепью распознаются другие специфические пики  $M-18$  (отщепление воды),  $M-28$  (отщепление этилена),  $M-43$  (отщепление  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}\cdot$ ) и  $M-44$  (отщепление  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$ ). Эти пики объяснялись перегруппировками

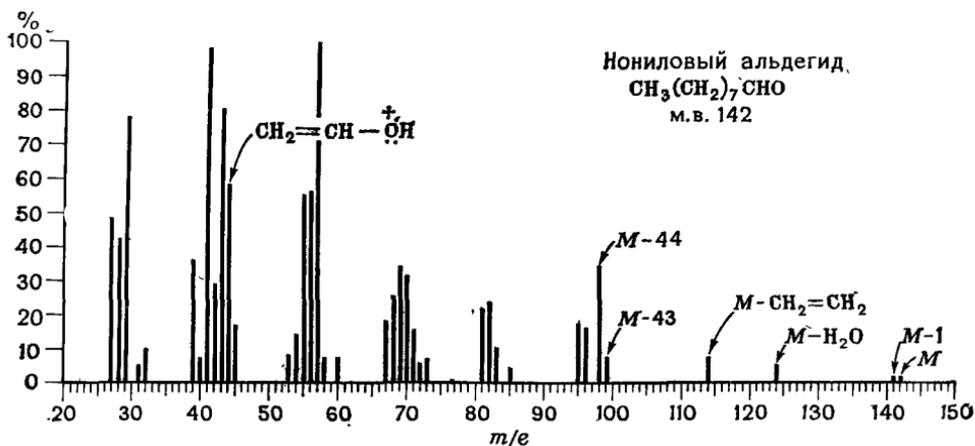


Рис 9. Нониловый альдегид.

(см. [2]). Когда цепь удлиняется, углеводородные типы расщепления ( $m/e$  29, 43, 57, 71, ...) доминируют. Это видно на спектре нонилового альдегида (рис. 9).

### Ароматические альдегиды

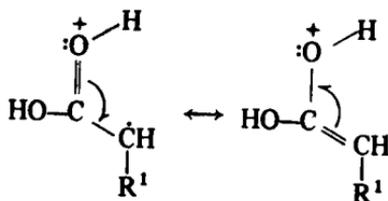
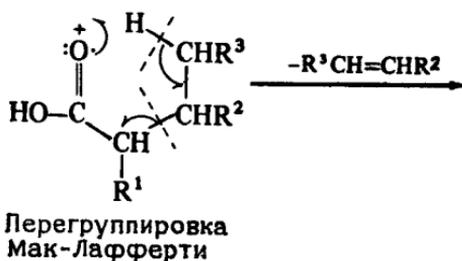
Ароматические альдегиды характеризуются большим пиком молекулярного иона и пиком иона  $M-1$  ( $\text{Ar}-\text{C}\equiv\overset{+}{\text{O}}$ ), который всегда велик и может быть больше пика молекулярного иона. Ион  $M-1$  ( $\text{Ph}-\text{C}\equiv\overset{+}{\text{O}}$ ) элиминирует  $\text{CO}$ , давая фенильный ион ( $m/e$  77), который в свою очередь отщепляет  $\text{HC}\equiv\text{CN}$ , образуя ион  $\text{C}_4\text{H}_3^+$  ( $m/e$  51).

### Карбоновые кислоты

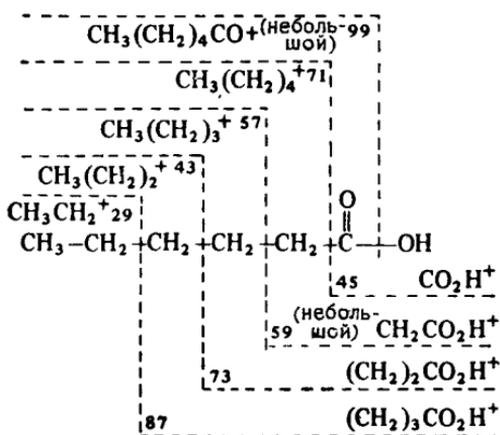
#### Алифатические кислоты

Пик молекулярного иона монокарбоновых кислот с прямой цепью малоинтенсивен, но обычно все же заметен. Наиболее характеристичным (иногда максимальным) является пик с  $m/e$  60, обусловленный перегруппировкой Мак-Лафферти. Разветвление  $\alpha$ -углеродного атома увеличивает этот фрагмент на величину массы заместителя (см. стр. 67).

В кислотах с короткой цепью пики ионов  $M-\text{OH}$  и  $M-\text{COOH}$  хорошо заметны; они соответствуют разрыву связей, следу-



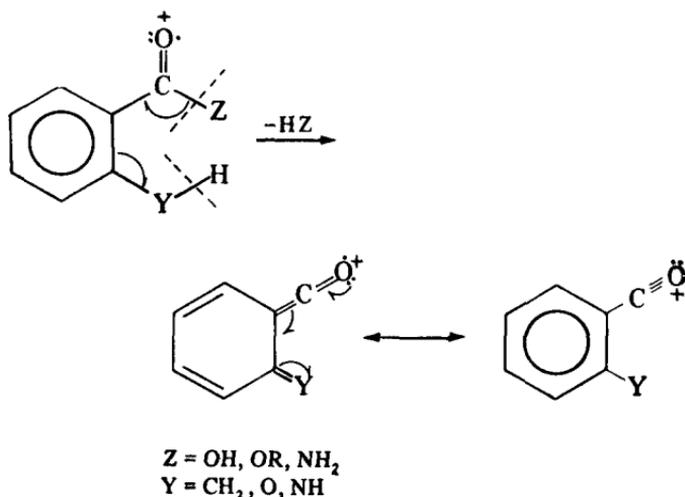
щих за карбонильной группой. В кислотах с длинной цепью спектр состоит из двух серий пиков, обусловленных разрывом каждой связи С—С с сохранением заряда либо на кислородсодержащем фрагменте ( $m/e$  45, 59, 73, 87, ...), либо на алкильном фрагменте ( $m/e$  29, 43, 57, 71, 85, ...). Как обсуждалось ранее, спектр углеводородов также дает пики с  $m/e$  27, 28; 41, 42; 55, 56; 69, 70; ... . В итоге, за исключением пика перегруппировки Мак-Лафферти, спектр кислот с длинной цепью похож на серию «углеводородных» групп пиков с интервалом 14 а. е. м. Однако в каждой группе имеется характерный пик с массой  $C_nH_{2n-1}O_2$ . Например, капроновая кислота (м.в. 116) расщепляется следующим образом:



Для увеличения летучести двухосновные кислоты обычно превращают в эфиры.

### Ароматические кислоты

Пик молекулярного иона ароматических кислот интенсивен. Другие характерные пики возникают при потере OH ( $M-17$ ) и COOH ( $M-45$ ). Отмечается потеря воды ( $M-18$ ), если имеются водородсодержащие группы в *орто*-положении. Ниже приведен один пример общего случая «орто-эффекта», когда заместители могут образовать шестичленное переходное состояние, благоприятствующее потере нейтральных молекул  $H_2O$ , ROH или  $NH_3$ :

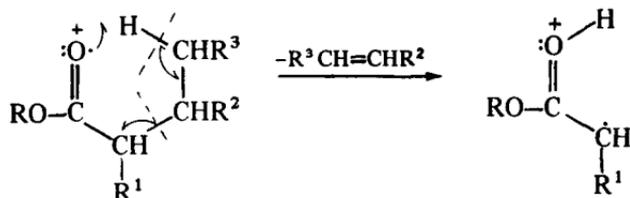


### Эфиры карбоновых кислот

#### Алифатические эфиры

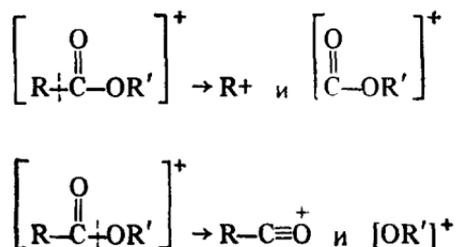
Пик молекулярного иона метилового эфира алифатической кислоты с прямой цепью обычно обособлен. Даже разные виды воска показывают явный пик молекулярного иона. Пики молекулярных ионов в диапазоне  $m/e$  130—200 малоинтенсивны, но становятся интенсивнее за его пределами. Наиболее характерный пик обусловлен хорошо известной перегруппировкой Мак-Лафферти и разрывом одной связи, удаленной от карбоксильной группы. Так, метиловый эфир алифатической кислоты, не имеющий разветвления у  $\alpha$ -углеродного атома, дает интенсивный пик иона с  $m/e$  74, который фактически является основным для метиловых эфиров с прямой цепью от  $C_6$  до  $C_{26}$ . Спир-

товая часть и (или)  $\alpha$ -заместитель часто могут быть установлены, если обнаружен пик, получающийся при этом расщеплении:



Перегруппировка  
Мак-Лафферти

При разрыве связи, следующей за карбонильной группой, могут образоваться четыре иона:



Пик иона  $\text{R}^+$  выделяется в эфирах с короткой цепью, но он быстро уменьшается с увеличением длины цепи и едва различим в метилкапронате. Пик иона  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}^+$  в эфирах распознается чрезвычайно легко. В метиловых эфирах он наблюдается при  $M-31$ . Это основной пик в метилацетате и составляет еще 4% основного пика в метиловом эфире  $\text{C}_{26}$ . Ионы  $[\text{OR}']^+$

и  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{COR}' \end{array} \right]^+$  обычно не имеют большого значения. Пик последнего отчетлив, когда  $\text{R}'=\text{CH}_3$  (см. пик с  $m/e$  59 на рис. 10).

Рассмотрим вначале эфиры, в которых кислотная часть молекулы преобладает. Типы фрагментации метиловых эфиров кислот с прямой цепью могут быть описаны в терминах, использованных для описания фрагментации свободных кислот. Разрыв каждой связи  $\text{C}-\text{C}$  дает алкильный ион ( $m/e$  29, 43, 57, ...) и кислородсодержащий ион  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2^+$  (58, 73, 87, ...).

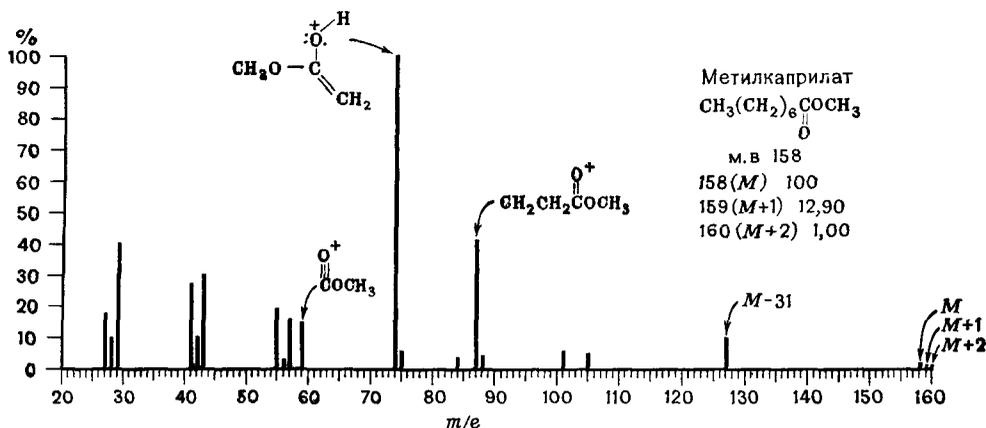


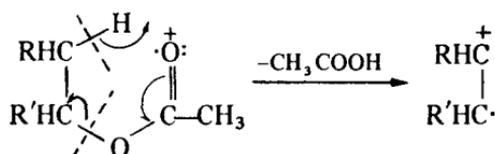
Рис. 10. Метилкаприлат.

Таким образом, образуются углеводородные группы пиков с интервалами 14 а. е. м.; в каждой группе содержится характерный пик иона  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2^+$ . Пик ( $m/e$  87), соответствующий иону  $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3]^+$ , всегда интенсивнее, чем его гомологи, но причина этого не установлена. Однако ясно, что ионы  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2^+$  не всегда возникают при простом расщеплении.

На рис. 10 представлен спектр метилкаприлата. Этот спектр иллюстрирует одно ранее упомянутое затруднение (разд. V), касающееся использования пика  $M+1$  для определения молекулярной формулы. Измеренное значение для пика  $M+1$  равно 12,9%, а вычисленное значение (приложение А) — 10%. Измеренное значение завышено из-за ион-молекулярной реакции, которая происходит при работе с большими количествами образца, необходимыми для обнаружения слабого пика молекулярного иона. Предполагается, что этот спектр записывается на регистрирующем устройстве с пятишлейфовым гальванометром; таким образом, пик  $M+1$  может быть точно измерен, несмотря на то, что его интенсивность только 0,11% интенсивности максимального пика. Точность измерения пика  $M+2$  имеет решающее значение.

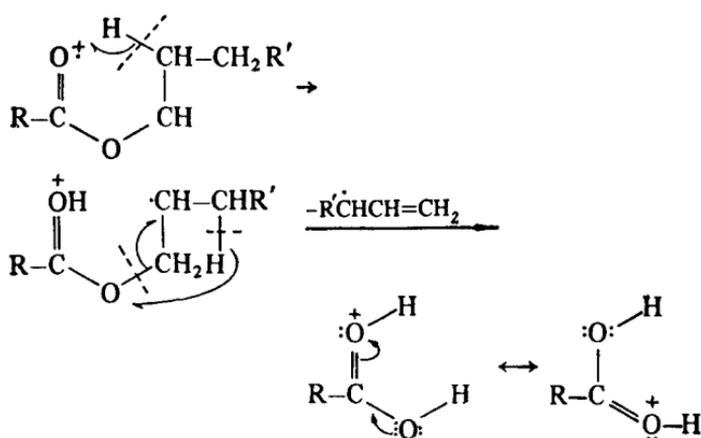
Теперь рассмотрим эфиры, в которых доминирует спиртовая часть молекулы. Эфиры жирных спиртов (за исключением метиловых) элиминируют молекулу кислоты тем же путем, каким спирты элиминируют воду. Можно привести схему, подобную описанной ранее для спиртов, включающей простой перенос водорода к спиртовому кислородному атому эфира. Альтернатив-

ный механизм включает перенос гидрид-иона к карбонильному кислороду (перегруппировка Мак-Лафферти):



Предшествующая этому потеря уксусной кислоты настолько облегчается в стероидных ацетатах, что они часто не дают пика молекулярного иона, который можно было бы зарегистрировать. Стероидные системы также кажутся необычными в том отношении, что их масс-спектры часто содержат значительные пики молекулярного иона, как спирты, даже в том случае, когда соответствующие ацетаты не имеют его [6].

Эфиры спиртов с длинной цепью определяются по пику иона с *m/e* 61, 75 или 89, ... за счет элиминирования алкильной части и передачи двух атомов водорода фрагменту, содержащему атомы кислорода:

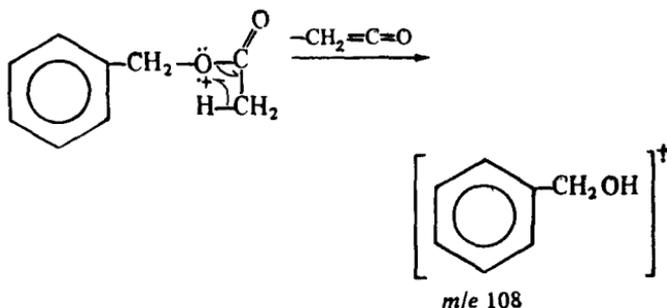


Вообще говоря, эфиры двухосновных кислот  $\text{ROC}(\text{CH}_2)_n\text{COR}$  дают пики молекулярных ионов, поддающиеся определению.

Найдены интенсивные пики состава  $(\text{ROC}(\text{CH}_2)_n\text{C})^+$  и  $(\text{ROC}(\text{CH}_2)_n)^+$ .

### Бензиловые и фениловые эфиры

Бензилацетат (а также фурфуролацетат и другие подобные ацетаты) и фенилацетат элиминируют нейтральную молекулу кетена, часто давая максимальный пик:

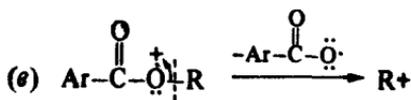
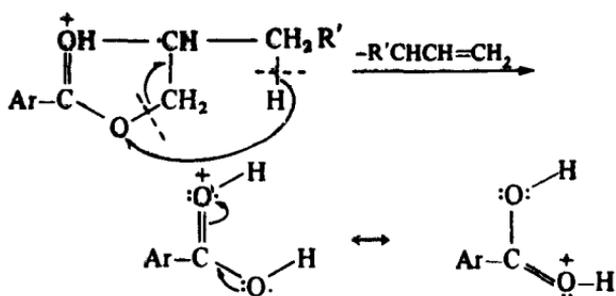
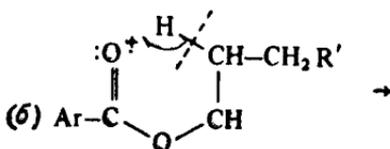
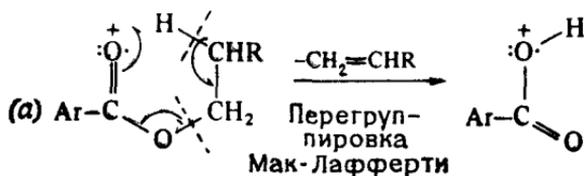


Конечно, для бензилацетата характерными являются пики ионов с  $m/e$  43 ( $\text{CH}_3\equiv\text{O}^+$ ) и  $m/e$  91 ( $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ).

### Эфиры ароматических кислот

Для метиловых эфиров ароматических кислот пик молекулярного иона является характерным. С увеличением спиртовой части молекулы интенсивность пика молекулярного иона быстро падает практически до нуля уже при  $\text{C}_5$ . Основной пик получается в результате отщепления  $\cdot\text{OR}$ , а отщепление  $\cdot\text{COOR}$  объясняет появление других характерных пиков. В метиловых эфирах это соответственно ионы  $M-31$  и  $M-59$ .

С увеличением длины алкильной части молекулы становятся важными три типа расщепления: (а) перегруппировка Мак-Лафферти, (б) перегруппировка двух атомов водорода с элиминированием аллильного радикала и (в) сохранение положительного заряда на алкильной группе:

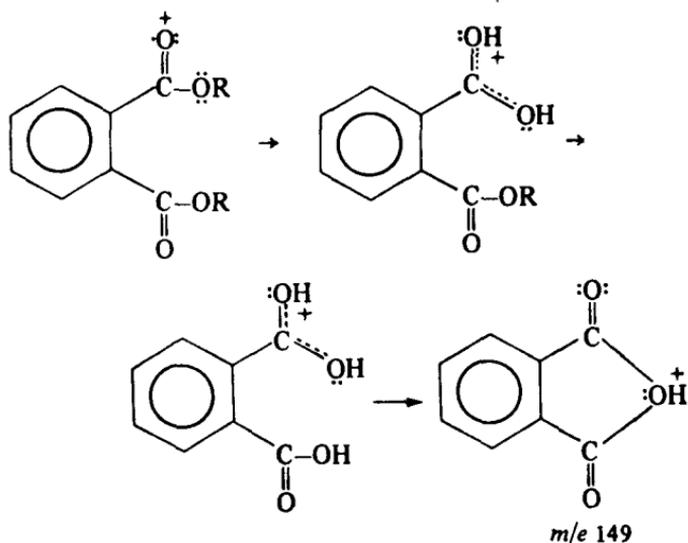


Соответственно *орто*-замещенные бензоаты элиминируют ROH благодаря общему *орто*-эффекту, описанному выше для ароматических кислот. Так, максимальный пик в спектре метилсалицилата находится при  $m/e$  120; этот ион отщепляет далее CO, давая интенсивный пик иона с  $m/e$  92.

Интенсивный характеристический пик иона с массой 149 найден в спектрах всех эфиров фталевой кислоты, начиная с диэтилового эфира. Этот пик незначителен в диметилевоом или метилевоом эфире фталевой кислоты, а также в эфирах изофталевой и терефталевой кислот, которые дают ожидаемые ионы  $M - R$ ,  $M - 2R$ ,  $M - COOR$  и  $M - 2COOR$ .

Поскольку фталаты с длинной цепью широко применяются в качестве пластификаторов, а также являются составной частью масла для диффузионных насосов (часто в диффузионном насосе масс-спектрометра), это нередко обуславливает появление в масс-спектре интенсивного «примесного» пика иона с  $m/e$  149. Вероятно, этот фрагмент образуется при расщеплении двух

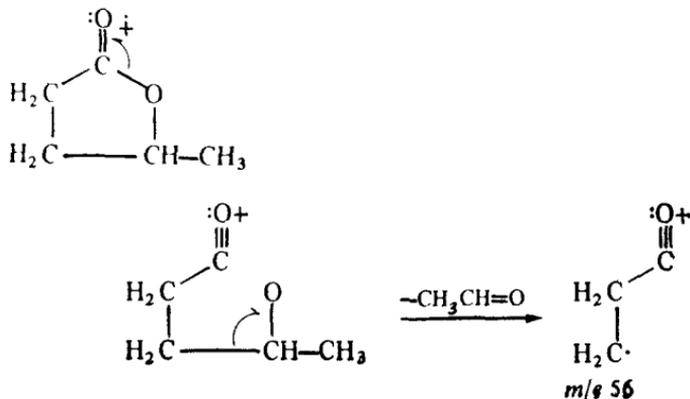
эфирных групп, включающих перегруппировку двух атомов водорода и одного атома водорода с последующим отщеплением воды:



### Лактоны

Пик молекулярного иона пятичленных циклических лактонов довольно заметен, но он становится менее интенсивным, когда при  $C_4$  имеется алкильный заместитель. Легкое расщепление боковой цепи при  $C_4$  (правила 3 и 8) дает интенсивный пик иона  $M - Alk$ .

Основной пик ( $m/e$  56)  $\gamma$ -валеролактона и тот же самый интенсивный пик бутиролактона возникают, по-видимому, следующим образом:

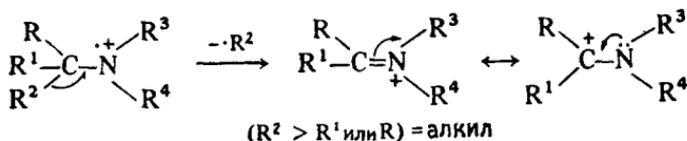


Опыты с мечеными соединениями показали, что пик иона с  $m/e$  56  $\gamma$ -валеролактона перекрывается с пиком иона  $C_4H_8^+$ . Другие интенсивные пики в  $\gamma$ -валеролактоне следующие:  $m/e$  27( $C_2H_3^+$ ), 28( $C_2H_4^+$ ), 29( $C_2H_5^+$ ), 41( $C_3H_5^+$ ), 43( $C_3H_7^+$ ) и 85( $C_4H_5O_2^+$ , потеря метильной группы). В бутиролактоне имеются интенсивные пики ионов с  $m/e$  27, 28, 29, 41 и 42( $C_3H_6^+$ ).

## Амины

### Алифатические амины

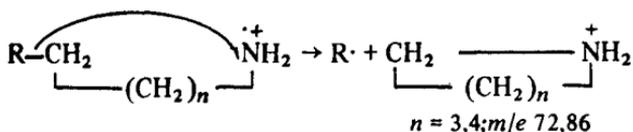
Пик молекулярного иона алифатического моноамина имеет нечетное значение массового числа и обычно крайне малоинтенсивен, а в аминах с длинной цепью или в сильно разветвленных его вообще нельзя определить. Основной пик часто обусловлен разрывом углерод-углеродной связи, ближней ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) к атому азота (правило 8); для первичных аминов, неразветвленных у  $\alpha$ -атома, это пик иона с  $m/e$  30( $CH_2NH_2^+$ ). Такое расщепление приводит к максимальному пику во всех первичных аминах, а также вторичных и третичных аминах, не имеющих разветвления у  $\alpha$ -углеродного атома, причем расщепление идет преимущественно по самой большой ветви (например,  $R_2$ ):



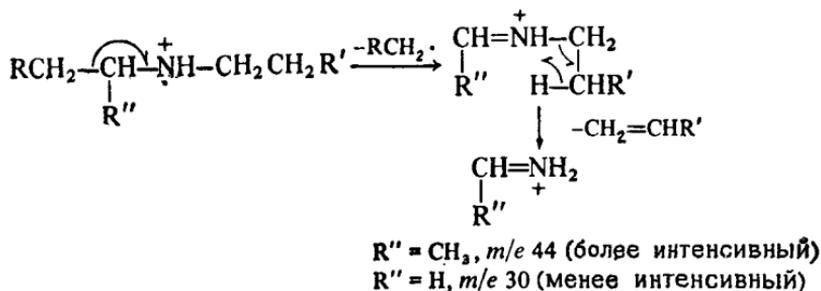
Если  $R$  и (или)  $R^1 = H$ , то обычно наблюдается пик  $M - 1$ . Это тот же тип расщепления, который был отмечен выше для спиртов. В аминах он выражен отчетливее из-за резонансной стабилизации фрагментного иона менее электроотрицательным по сравнению с атомом кислорода атомом азота.

Первичные амины с прямой цепью дают гомологические серии пиков с прогрессивно уменьшающейся интенсивностью (расщепление по  $\epsilon$ -связи немного легче, чем по соседним связям) с  $m/e$  30, 44, 58, ..., получающиеся при разрыве достаточно удаленных от атома азота связей  $C-C$ , причем заряд остается на фрагменте, содержащем азот. Эти пики сопровождаются ионами углеводородного типа:  $C_nH_{2n+1}$ ,  $C_nH_{2n}$  и  $C_nH_{2n-1}$ . Таким образом, появляются характеристические группы с интервалами 14 а.е.м.; каждая группа содержит пик, обусловленный ионом  $C_nH_{2n+2}N$ . Из-за очень легкого расщепления с образованием максимального пика пики ионов с большими массами, как правило, крайне малоинтенсивны.

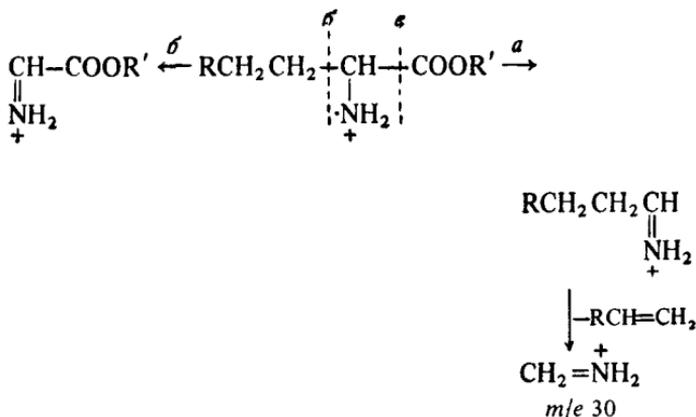
В процессе распада аминов с длинной цепью образуются фрагменты, имеющие, вероятно, циклическое строение:



Пик иона с  $m/e$  30 является хорошим, хотя и не окончательным, доказательством первичных аминов с неразветвленной цепью. Дальнейший распад иона, первоначально образовавшегося из вторичного или третичного амина, приводит к пикам с  $m/e$  30, 44, 58, 72, ... . Этот процесс подобен описанному выше для алифатических спиртов и эфиров и точно так же приводит к интенсивным пикам при наличии разветвления у одного из  $\alpha$ -углеродных атомов:



Расщепление эфиров аминокислот происходит по обеим углерод-углеродным связям (см. *a, б* ниже) рядом с атомом азота, причем предпочтительным является отщепление карбалкокси-группы (*a*). Фрагмент алифатического амина распадается далее, давая пик иона с  $m/e$  30:



Циклические амины

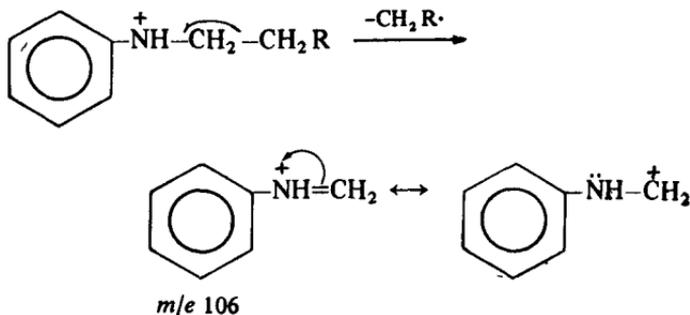
В противоположность ациклическим аминам пик молекулярного иона циклических аминов обычно интенсивен, например пик молекулярного иона пирролидина. Первичное расщепление связей рядом с атомом азота приводит либо к отрыву  $\alpha$ -атома водорода, давая интенсивный пик  $M - 1$ , либо к размыканию цикла. При размыкании цикла, за которым следует отщепление этилена, образуется  $\cdot\text{CH}_2\text{NH}=\text{CH}_2$  ( $m/e$  43, максимальный пик); из этого иона при потере атома водорода получается  $\text{CH}_2=\text{N}=\text{CH}_2$  ( $m/e$  42). У N-метилпирролидина также имеется пик иона  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$  ( $m/e$  42), образующийся, по-видимому, не в одну стадию.

Подобным образом в пиперидине проявляется интенсивный пик молекулярного иона и пик иона  $M - 1$  (максимальный). Размыкание цикла и следующие за ним последовательные превращения приводят к характеристическим пикам ионов с  $m/e$  70, 57, 56, 44, 43, 42, 30, 29 и 28. Заместители отщепляются от места сочленения с циклом (правило 6).

Ароматические амины

Пик молекулярного иона (нечетное массовое число) ароматического моноамина интенсивен. Отрыв одного атома водорода от аминогруппы дает пик  $M - 1$  умеренной интенсивности, а отрыв нейтральной молекулы HCN и последующий отрыв атома водорода — характерные пики ионов с  $m/e$  66 и 65 соответственно.

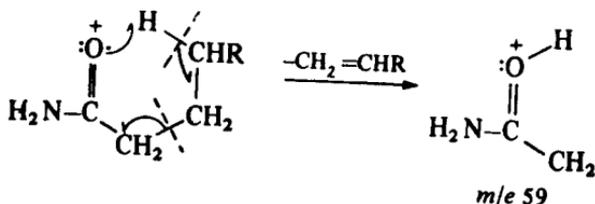
Выше отмечалось, что расщепление алкилариловых эфиров происходит с перегруппировкой, включающей разрыв связи  $\text{AgO}-\text{R}$ , т. е. расщепление определяется скорее циклом, чем атомом кислорода. В случае алкилариламинов доминирует разрыв связи  $\text{C}-\text{C}$  рядом с атомом азота, т. е. расщепление задается гетероатомом:



## Алифатические амиды

Пик молекулярного иона моноамидов с неразветвленной цепью обычно различим. Доминирующий тип распада зависит от длины ацильной части молекулы, а также от длины и числа алкильных групп, присоединенных к атому азота.

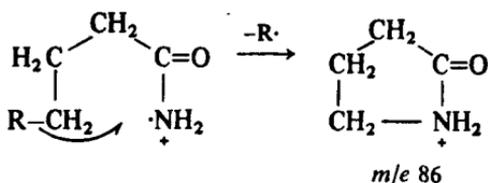
Максимальный пик во всех первичных амидах с неразветвленной цепью, более длинной, чем в амиде пропионовой кислоты, получается в результате перегруппировки Мак-Лафферти:



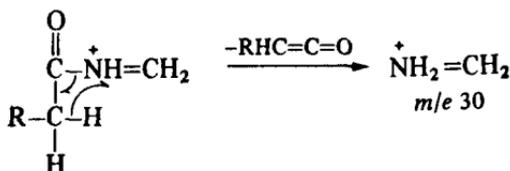
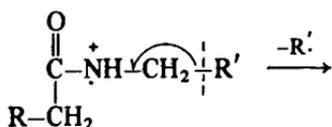
При разветвлении у  $\alpha$ -углеродного атома ( $\text{CH}_3$  и т. д.) возникают гомологические пики ионов с  $m/e$  73, 87 и т. д.

Первичные амиды дают интенсивный пик иона с  $m/e$  44 за

счет разрыва связи  $\text{R}-\text{CONH}_2$ :  $(\text{O}=\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \leftrightarrow \ddot{\text{O}}=\text{C}^+=\text{NH}_2)$ ; это максимальный пик в первичных амидах  $\text{C}_1-\text{C}_3$  и амиде изомаляной кислоты. Пик умеренной интенсивности с  $m/e$  86, получающийся при разрыве  $\gamma$ ,  $\delta$ -связи  $\text{C}-\text{C}$ , возможно, сопровождается циклизацией:



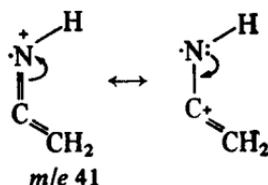
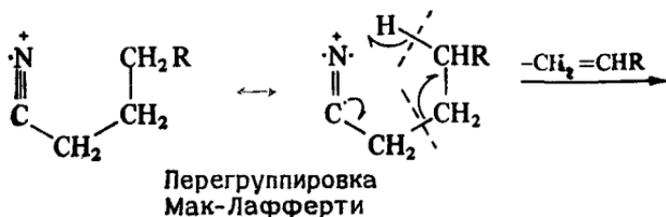
Вторичные и третичные амиды со свободным атомом водорода у  $\gamma$ -углеродного атома ацильной части молекулы и метильными группами у атома азота дают характерный пик, обусловленный перегруппировкой Мак-Лафферти. Если же алкильные группы содержат два или больше атомов углерода, а ацильная часть короче, чем  $\text{C}_3$ , то преобладает другой тип расщепления. Это — расщепление  $\text{N}$ -алкильной группы в  $\beta$ -положении к атому азота и расщепление карбонильной связи  $\text{C}-\text{N}$  с перегруппировкой  $\alpha$ -атома водорода в ацильной части молекулы:



### Алифатические нитрилы

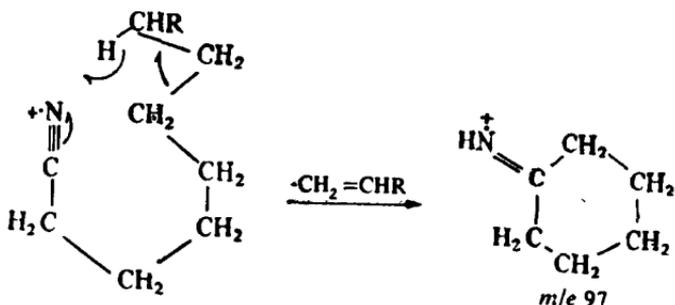
Пики молекулярного иона алифатических нитрилов (за исключением ацетонитрила и пропионитрила) либо малоинтенсивны, либо вообще отсутствуют, но пик  $M + 1$  может быть обычно обнаружен по его поведению при увеличении давления в камере напуска или уменьшении выталкивающего напряжения (разд. V). Малоинтенсивный, но полезный для целей идентификации пик  $M - 1$ , который обусловлен стабильным ионом  $\text{RCH}-\text{C}\equiv\text{N}^+ \leftrightarrow \text{RCH}=\text{C}=\overset{+}{\text{N}}$ , образуется при отрыве атома водорода в  $\alpha$ -положении.

Максимальный пик в масс-спектре нитрилов  $\text{C}_4-\text{C}_9$  с неразветвленной цепью наблюдается при  $m/e \ 41$ . Этот пик получается в результате водородной перегруппировки в шестичленном переходном состоянии:



Однако этот пик нельзя уверенно использовать для идентификации, поскольку фрагмент  $\text{C}_3\text{H}_5$  ( $m/e \ 41$ ) присутствует во всех молекулах, содержащих углеводородную цепь.

В масс-спектрах нитрилов с неразветвленной цепью (из восьми и более углеродных атомов) пик иона с  $m/e$  97 является характеристическим и интенсивным (иногда максимальным). Предложен следующий механизм его образования:



Простой разрыв каждой связи С—С (за исключением одной, соседней с атомом азота) дает характеристические серии гомологических пиков с четными массовыми числами, уменьшающиеся по интенсивности по мере возрастания длины цепи ( $m/e$  40, 54, 68, 82, ...). Они обусловлены ионами  $(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{N}^+$ . Эти пики обычно сопровождаются пиками, характерными для углеводородов.

## Нитросоединения

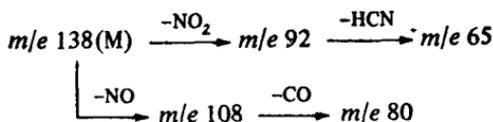
### Алифатические нитросоединения

Пик молекулярного иона (нечетное массовое число) алифатического мононитросоединения либо малоинтенсивен, либо отсутствует (за исключением низших гомологов). Главные пики обусловлены углеводородными фрагментами вплоть до  $M-\text{NO}_2$ . Присутствие нитрогруппы обнаруживается по интенсивному пику иона с  $m/e$  30 ( $\text{NO}^+$ ) и менее интенсивному пику иона с массой 46 ( $\text{NO}^+$ ).

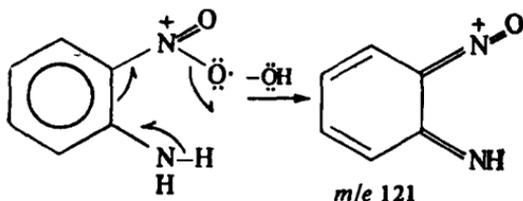
### Ароматические нитросоединения

Пик молекулярного иона ароматических нитросоединений (нечетное массовое число для одного атома азота) интенсивен. Характеристические пики обусловлены элиминированием радикала  $\text{NO}_2$  (в нитробензоле максимальный пик  $M-46$ ) и нейтральной молекулы  $\text{NO}$  с перегруппировкой, приводящей к образованию фенокси-катиона ( $M-30$ ); оба пика хорошо диагностируются. Отщепление молекулы ацетилен от иона  $M-46$  объясняет появление интенсивного пика  $M-72$ ; при отщеплении  $\text{CO}$  от иона  $M-30$  возникает пик  $M-58$ . Для идентификации используется пик иона с  $m/e$  30, связанный с ионом  $\text{NO}^+$ .

Изомерные *орто*-, *мета*- и *пара*-нитроанилины имеют интенсивный пик молекулярного иона (четное массовое число). Они все дают характерные пики, получающиеся в результате двух последовательностей превращений:



Если не учитывать различий в интенсивностях, то все три изомера имеют очень похожие спектры. При отрыве атома кислорода масс-спектры *мета*- и *пара*-соединений содержат небольшой пик иона с  $m/e\ 122$ , в то время как *орто*-соединения отщепляют  $\cdot\ddot{O}H$ , давая небольшой пик иона с  $m/e\ 121$ :



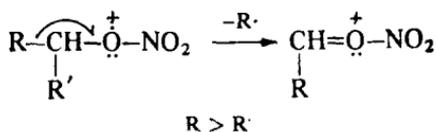
### Алифатические нитриты

Пик молекулярного иона (нечетное массовое число) алифатических нитритов (присутствует один атом азота) либо малоинтенсивен, либо вообще отсутствует. Пик иона с  $m/e\ 30$  ( $NO^+$ ) всегда интенсивен и часто является максимальным. Всем нитритам, не имеющим разветвления у  $\alpha$ -углеродного атома, присущ интенсивный пик с  $m/e\ 60$  ( $CH_2=\ddot{O}NO$ ); это соответствует разрыву углерод-углеродной связи рядом с группой  $ONO$ . Наличие разветвления у  $\alpha$ -углеродного атома может быть установлено по пикам ионов с  $m/e\ 74, 88, 102, \dots$ . Отсутствие интенсивного пика иона с  $m/e\ 46$  позволяет различать нитриты и нитросоединения. Углеводородные пики являются характерными, и их распределение и интенсивность зависят от конфигурации углеродной цепи.

### Алифатические нитраты

Пик молекулярного иона (нечетное массовое число) алифатических нитратов (присутствует один атом азота) либо малоинтенсивен, либо вообще отсутствует. Характерный (часто

максимальный) пик получается при разрыве углерод-углеродной связи рядом с группой  $\text{ONO}_2$  с потерей самой тяжелой алкильной группы, связанной с  $\alpha$ -углеродным атомом:



Также характерен пик иона  $\text{NO}_2^+$  с  $m/e$  46. Как и в масс-спектрах алифатических нитритов, ионы углеводородных фрагментов имеют заметную интенсивность.

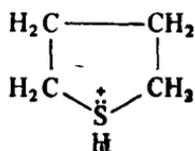
### Соединения серы

Вклад изотопа  $^{34}\text{S}$  в пик  $M + 2$ , а часто и в пик с массой (фрагмент  $+ 2$ ) позволяет легко распознать серусодержащие соединения. Гомологические серии серусодержащих фрагментов имеют на четыре единицы массы больше, чем серии углеводородных фрагментов. Число атомов серы может быть определено по величине вклада изотопа  $^{34}\text{S}$  в пик  $M + 2$ . Масса атома (или атомов) серы, присутствующего в молекуле, вычитается из молекулярного веса. Формула остатка молекулы определяется теперь из пика  $M + 1$  после вычитания вклада изотопа  $^{33}\text{S}$ . Большая поправка, необходимая для пика  $M + 2$ , делает этот пик непригодным для использования в приложении А. Например, молекулярный вес соединения 3, приведенного в гл. 6, равен 206, и молекула содержит два атома серы. Поэтому формула остатка молекулы находится из массы 142, т. е.  $206 - (2 \times 32)$ . Скорректированным пиком  $M + 1$  является  $12,5 - (2 \times 0,78)$ , что дает 10,9.

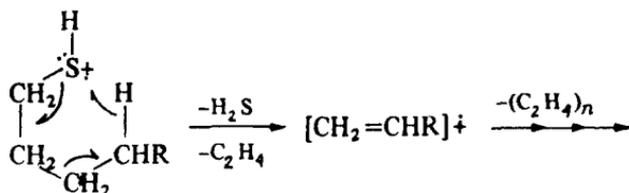
### Алифатические меркаптаны

Пик молекулярного иона алифатических меркаптанов (за исключением высших третичных меркаптанов) обычно настолько интенсивен, что можно точно измерить пик  $M + 2$ . Вообще говоря, типы расщепления напоминают расщепления спиртов. Разрыв связи  $\text{C}-\text{C}$  ( $\alpha$ ,  $\beta$ -связи) рядом с группой  $\text{SH}$  приводит к появлению характеристического иона  $\text{CH}_2=\overset{+}{\text{S}}\text{H} \leftrightarrow \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{+}{\text{S}}\text{H}$  ( $m/e$  47). Сера в качестве стабилизатора такого фрагмента хуже азота, но лучше кислорода. При разрыве  $\beta$ ,  $\gamma$ -связи наблюдается пик иона с  $m/e$  61, интенсивность которого равна примерно половине интенсивности пика иона с  $m/e$  47. Разрыв

$\gamma$ ,  $\delta$ -связи приводит к небольшому пику иона с  $m/e$  75, а разрыв  $\delta$ ,  $\varepsilon$ -связи — к пику иона с  $m/e$  89, который является более интенсивным, чем пик иона с  $m/e$  75; вероятно, ион с  $m/e$  89 стабилизируется циклизацией:



С другой стороны, аналогично спиртам, первичные меркаптаны отщепляют  $\text{H}_2\text{S}$ , давая интенсивный пик иона  $M-34$ ; образовавшийся ион затем отщепляет этилен. Таким образом, возникает гомологическая серия  $M-\text{H}_2\text{S}-(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_n$ :

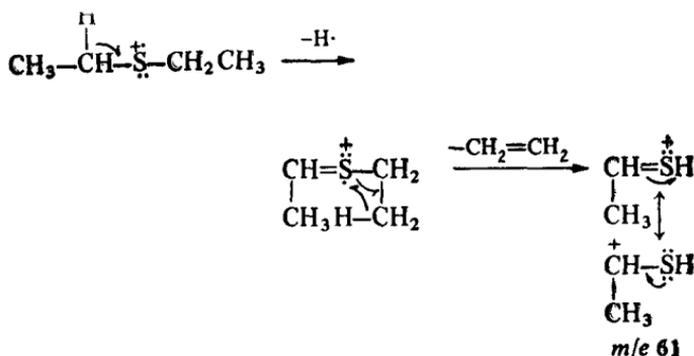


Вторичные и третичные меркаптаны расщепляются у  $\alpha$ -углеродного атома с потерей самой большой группы, давая характерные пики ионов  $M-\text{CH}_3$ ,  $M-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $M-\text{C}_3\text{H}_7$ , ... . Однако пик ионов с  $m/e$  47 может проявляться также во вторичных и третичных меркаптанах как пик перегруппировки. Во вторичных меркаптанах обычно присутствует пик иона  $M-33$  (отрыв  $\text{HS}$ ).

В меркаптанах с длинной цепью фрагментация по углеводородному типу накладывается на фрагментацию по меркаптановому типу. Как и в спиртах, олефиновые пики (т. е.  $m/e$  41, 55, 69, ...) велики или еще больше, чем алкильные пики ( $m/e$  43, 57, 71, ...).

### Алифатические сульфиды

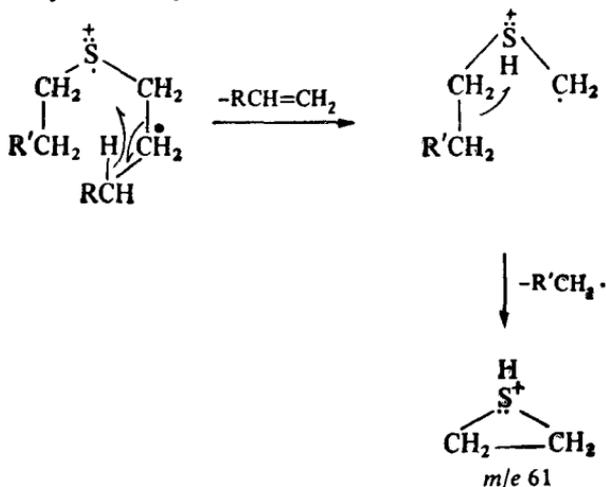
Пик молекулярного иона алифатических сульфидов обычно настолько интенсивен, что возможно точное измерение пика  $M+2$ . Вообще говоря, типы расщепления похожи на расщепления эфиров. Наблюдается разрыв одной из  $\alpha$ ,  $\beta$ -связей углерод—углерод, причем предпочтителен отрыв самой большой группы. Эти первоначально образовавшиеся ионы распадаются далее с переносом водорода и элиминированием олефина. Для сульфидов наблюдаются те же стадии, что и для алифатических эфиров; окончательно получается ион  $\text{RCH}=\overset{\oplus}{\text{S}}\text{H}$ :



Для сульфидов, не имеющих разветвления у  $\alpha$ -углеродного атома, этим ионом является  $\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{S}}\text{H}$  ( $m/e$  47), и его интенсивность может привести к путанице с таким же ионом, полученным из меркаптана. Однако отсутствие пиков  $M-\text{H}_2\text{S}$  или  $M-\text{HS}$  в спектре сульфидов позволяет их различать.

В спектрах всех сульфидов, за исключением третичных, присутствует пик иона с  $m/e$  61, интенсивность которого можно характеризовать от умеренной до сильной (см. выше расщепление этилсульфида). Если имеется  $\alpha$ -метильная группа, то ион с  $m/e$  61 относится к иону  $\text{CH}_3\text{CH}=\overset{\oplus}{\text{S}}\text{H}$ , обусловленному двойным расщеплением, описанным выше. Первичные метилсульфиды расщепляются по  $\alpha$ ,  $\beta$ -связи, образуя ион  $\text{CH}_3-\overset{\oplus}{\text{S}}=\text{CH}_2$  с  $m/e$  61.

Однако интенсивный пик иона с  $m/e$  61 в спектре сульфида с неразветвленными цепями требует другого объяснения. Предлагается следующий путь:



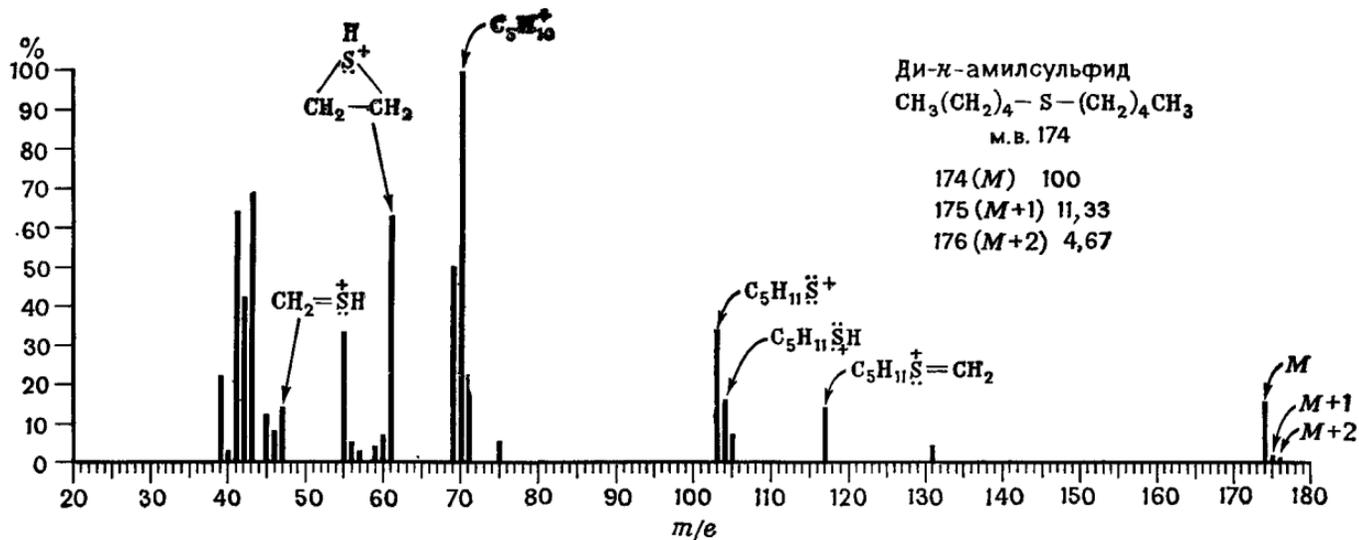
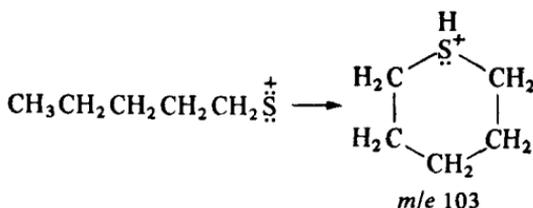


Рис 11 Ди-*n*-амилсульфид.

Сульфиды дают характеристический ион при разрыве связи C—S с сохранением заряда на атоме серы. Появляющийся в результате этого ион  $\text{RS}^{\ddot{\cdot}\cdot+}$  обуславливает пики ионов с  $m/e$   $32 + \text{C}_n\text{H}_n$ ,  $32 + \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $32 + \text{C}_3\text{H}_7$ , ... . Среди них пик иона с  $m/e$  103 имеет большую интенсивность вследствие образования, как полагают, циклической структуры:



Это иллюстрируется спектром ди-*n*-амилсульфида (рис. 11).

Подобно эфирам с длинными цепями, в спектрах сульфидов с длинными цепями может преобладать углеводородный тип расщепления; пики  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  кажутся особенно характерными. В сульфиды с разветвленными цепями расщепление на месте разветвления может уменьшать относительную интенсивность характеристических пиков сульфидов.

### Алифатические дисульфиды [11]

Пик молекулярного иона, по крайней мере для дисульфидов до  $\text{C}_{10}$ , интенсивен (гл. 6, соединение 3).

Главный пик обусловлен разрывом одной из связей C—S с сохранением заряда на алкильном фрагменте. Другой главный пик возникает при таком же расщеплении со смещением водородного атома и образованием фрагмента  $\text{RSSH}$ , на котором сохраняется заряд. Остальные пики, очевидно, обусловлены разрывом связи между атомами серы без перегруппировки и с перегруппировкой одного или двух атомов водорода с образованием соответственно  $\text{RS}^{\ddot{\cdot}\cdot+}$ ,  $\text{RS}^{\ddot{\cdot}\cdot+} - 1$  и  $\text{RS}^{\ddot{\cdot}\cdot+} - 2$ .

### Галогенсодержащие соединения

Соединения с одним атомом хлора будут иметь пик  $M + 2$ , интенсивность которого равна примерно одной трети интенсивности пика молекулярного иона благодаря молекулярному иону, содержащему изотоп  $^{37}\text{Cl}$ . Соединения с одним атомом брома будут иметь пик  $M + 2$ , почти равный по интенсивности пику молекулярного иона благодаря молекулярному иону, содержащему изотоп  $^{81}\text{Br}$ . Соединение, которое имеет два атома хлора

или два атома брома либо один атом хлора и один атом брома, будет проявлять обособленный пик  $M + 4$  в дополнение к пику  $M + 2$  из-за молекулярных ионов, содержащих два атома тяжелых изотопов. Вообще говоря, число атомов хлора и (или) атомов брома в молекуле можно определить по числу различных пиков в области больших масс по сравнению с молекулярным ионом. Так, три атома хлора в молекуле будут давать пики  $M + 2$ ,  $M + 4$  и  $M + 6$ ; в полихлорированных соединениях пик с самой большой массой может быть настолько малоинтенсивным, что его можно не заметить.

Относительные интенсивности пиков (молекулярный ион,  $M + 2$ ,  $M + 4$  и т. д.) были вычислены Бейноном [3] для соединений, содержащих хлор и бром (другие атомы, кроме хлора и брома, не учитывались). Часть этих результатов представлена здесь в табл. II в несколько модифицированном виде. По ней можно определить, какая имеется комбинация атомов хлора и брома. Необходимо заметить, что в табл. II изотопные вклады даются в процентах от пика молекулярного иона.

Таблица II

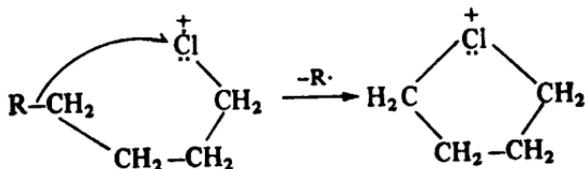
Интенсивности изотопных пиков (относительно пика молекулярного иона) для различных комбинаций атомов брома и хлора (в %)

Имеющийся галоген	$M + 2$	$M + 4$	$M + 6$	$M + 8$	$M + 10$	$M + 12$
Br	97,7					
Br <sub>2</sub>	195,0	95,5				
Br <sub>3</sub>	293,0	286,0	93,4			
Cl	32,6					
Cl <sub>2</sub>	35,3	10,6				
Cl <sub>3</sub>	97,8	31,9	3,47			
Cl <sub>4</sub>	131,0	63,9	14,0	1,15		
Cl <sub>5</sub>	163,0	106,0	34,7	5,66	0,37	
Cl <sub>6</sub>	196,0	161,0	69,4	17,0	2,23	0,11
BrCl	130,0	31,9				
Br <sub>2</sub> Cl	228,0	159,0	31,2			
Cl <sub>2</sub> Br	163,0	74,4	10,4			

Пик  $M + 1$  в этом случае также пригоден для получения молекулярной формулы по данным приложения А, после того как вычитаются массы соответствующего числа атомов хлора и брома. К сожалению, хотя использование изотопных вкладов вообще и полезно для ароматических галогенпроизводных, оно ограничено малой интенсивностью пика молекулярного иона большинства алифатических галогенпроизводных с более чем



Хлориды с неразветвленной цепью, содержащей больше шести атомов углерода, дают ионы  $C_3H_6^+\dot{C}l$ ,  $C_4H_8^+\dot{C}l$  и  $C_5H_{10}^+\dot{C}l$ . Наиболее интенсивный пик принадлежит иону  $C_4H_8^+\dot{C}l$  (иногда это основной пик); его стабильность может объясняться образованием пятичленной циклической структуры:



Происходит отрыв  $HCl$ , возможно при 1,2-элиминировании, при котором получается пик  $M-36$  (малой или умеренной интенсивности).

Вообще спектр алифатического монохлорида доминирует над картиной спектра углеводородов в гораздо большей степени, чем это имеет место для соответствующих спиртов, аминов или меркаптанов.

### *Алифатические бромиды*

Все сказанное для алифатических хлоридов полностью применимо к соответствующим бромидам.

### *Алифатические иодиды*

Среди всех алифатических галогенидов алифатические иодиды дают самый интенсивный пик молекулярного иона. Поскольку иод моноизотопен, у него нет отличительных изотопных пиков. Наличие атома иода можно иногда установить на основании измерений интенсивностей пиков  $M+I$ , которые при наличии иода имеют подозрительно низкую по отношению к молекулярному весу интенсивность, а также из некоторых других обособленных пиков; для полииодсоединений характерен большой интервал между главными пиками.

Иодиды в основном расщепляются подобно хлоридам и бромидам, но ион  $C_4H_8I^+$  не так интенсивен, как соответствующий ион хлорида или бромида.

### *Алифатические фториды*

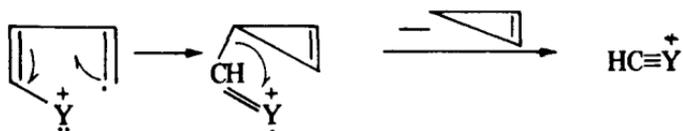
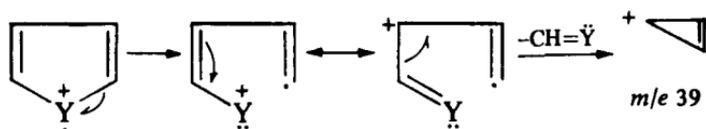
Из всех алифатических галогенидов алифатические фториды дают наименее интенсивный пик молекулярного иона. Фтор моноизотопен, и его определение в полифторсоединениях основано,



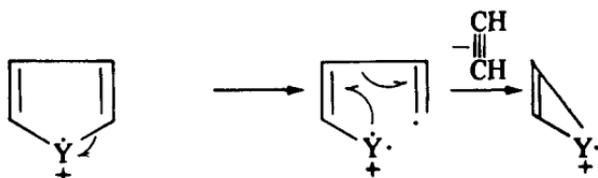
является общим правилом; в пиридине положение заместителя определяется легкостью разрыва  $\beta$ -связи (см. ниже).

Локализация заряда молекулярного иона происходит скорее на гетероатоме, чем на  $\pi$ -системе цикла, что позволяет удовлетворительно объяснить наблюдаемый тип расщепления. Ниже приведена схема, предложенная Джерасси [2].

Расщепление кольца в пятичленных гетероароматических системах (фуран, тиофен и пиррол) проявляется очень слабо. Первой стадией в каждом случае является разрыв связи углерод — гетероатом:



$\text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{NH}$

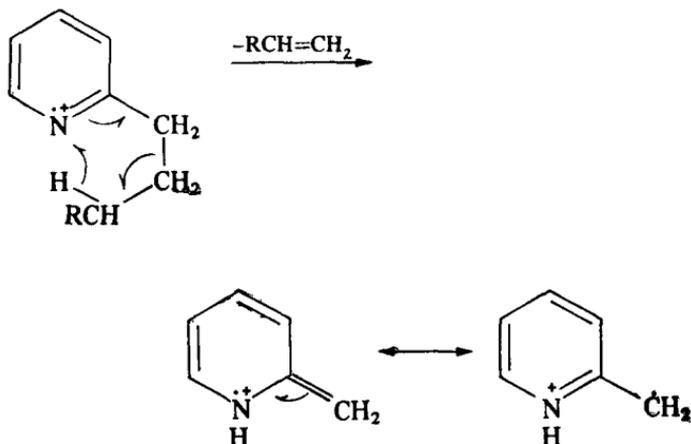


$\text{Y} = \text{S}, \text{NH}$

Так, в фуране имеются два основных пика:  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  ( $m/e$  39) и  $\text{HC}\equiv\overset{+}{\text{O}}$  ( $m/e$  29). В тиофене их три:  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  ( $m/e$  39),  $\text{HC}\equiv\overset{+}{\text{S}}$  ( $m/e$  45) и  $\text{C}_2\text{H}_2\overset{+}{\text{S}}$  ( $m/e$  58). И в пирроле их три:  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  ( $m/e$  39),  $\text{HC}\equiv\overset{+}{\text{N}}$  ( $m/e$  28) и  $\text{C}_2\text{H}_2\overset{+}{\text{N}}$  ( $m/e$  41). Пиррол также элиминирует нейтральную молекулу HCN, давая интенсивный пик с  $m/e$  40. Основным пиком в 2,5-диметилфуране является пик с  $m/e$  43 ( $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{O}^+$ ).

Разрыв  $\beta$ -связи углерод — углерод в алкилпиридинах зависит от положения заместителя в цикле, причем он выражен

более явно, если алкильная группа находится в положении 3. Алкильная группа, содержащая больше трех атомов углерода в положении 2, может подвергаться перегруппировке с переходом водородного атома к азотному атому цикла:



Подобное расщепление было найдено в пиразинах, так как все заместители в цикле здесь обязательно находятся в *орто*-положении по отношению к одному из атомов азота.

### Другие классы соединений

В книге Бимана (Б[1]) или книгах Джерасси (Д[2], Д[20], ДII[20]) обсуждаются следующие классы органических соединений:

Алкалоиды	Д, гл. 5; ДI; ДII, гл. 17; Б, стр. 305
Аминокислоты и пептиды	ДII, гл. 26; Б, гл. 7
Антибиотики	ДII, стр. 172
Углеводы	ДII, гл. 27
Цианиды и изотиоцианаты	Д, гл. 11
Эстрогены	ДII, гл. 19
Глицериды	Б, стр. 255
Сапогенины	ДII, гл. 22
Силиконы	Б, стр. 172
Стероиды	Б, гл. 9; ДII, гл. 17, 20—22
Терпены	Б, стр. 334; ДII, разд. 23, 24
Тиокетали	Д, гл. 7
Тропаны и трополонь	Д, гл. 18

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 *Vietmann K*, Mass Spectrometry, Applications to Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1962
- 2 *Budzikiewicz H, Djerassi C, Williams D H*, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden-Day, San Francisco, 1967 Содержит полный обзор библиографии, написанный для химиков-органиков, интересующихся применением масс-спектрометрии для определения строения соединений (выше обозначена как ссылка Д)
- 3а *Бейнон Дж*, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, «Мир», М, 1964
- 3б *Beynon J H Saunders R A, Williams A E*, The Mass Spectra of Organic Molecules, American Elsevier New York, 1968
- 4 *McLafferty F W, ed*, Mass Spectrometry of Organic Ions, Academic Press, New York, 1963
- 5 *McDowell C A, ed* Mass Spectrometry, McGraw-Hill, New York, 1963
- 6 *Elliott R M, ed*, Advances in Mass Spectrometry, vol 2, Pergamon Press, London, 1963
- 7 *Reed R I* Ion Production by Electron Impact, Academic Press London, 1962
- 8 *McLafferty F W*, Mass Spectrometry, chapt 2, vol 2, in Determination of Organic Structures by Physical Methods, F C Nachod and W D Phillips, eds Academic Press, New York, 1962
- 9 *Waldron J D, ed* Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press, London, 1959
- 10 *Kiser R W*, Introduction to Mass Spectroscopy and its Applications, Prentice-Hall Englewood Cliffs, N J 1965 chapt 5
- 10а *Bondarovich H A, Freeman S K*, Mass Spectrometry, chapt 4, in Interpretive Spectroscopy, S K Freeman, ed, Reinhold New York, 1965
- 10б *Reed R I*, Application of Mass Spectrometry of Organic Chemistry Academic Press New York, 1966
- 10в *McLafferty F W*, Interpretation of Mass Spectra, W. A Benjamin, New York, 1966, 2nd ed, 1973
- 10г *Shrader S R*, Introduction to Mass Spectrometry, Allyn and Bacon Boston, 1971
- 10д *Pasto D J, Johnson C R*, Organic Structure Determination Prentice Hall, Englewood Cliffs N J 1969
- 10е *Hamming M, Foster N*, Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds, Academic Press, New York 1972
- 10ж *Williams D H*, Senior Reporter Mass Spectrometry, vol 1, The Chemical Society London, 1971 (обзор литературы, опубликованной между июнем 1968 г и июнем 1970 г)
- 10з *Джонстон Р* Руководство по масс спектрометрии для химиков-органиков, «Мир» М 1975
- 10и *McLafferty F W Penzelik J*, Index and Bibliography of Mass Spectrometry 1963—1965 Interscience New York 1967
- 10к *Mead W L ed* Advances in Mass Spectrometry, Elsevier, Amsterdam 1966
- 10л *Stenhagen E Abrahamson S McLafferty F, eds*, Atlas of Mass Spectral Data, Wiley Interscience New York 1969  
Vol 1 Molecular Weight 16 313 to 142 0089  
Vol 2 Molecular Weight 142 0185 to 213 2456  
Vol 3 Molecular Weight 213 8629 to 702,7981
- 11 Catalog of Selected Mass Spectral Data (1947 to date) American Petroleum Institute Research Project 44 and Thermodynamics Research Center (formerly MCA Research Project), Texas A and M University, College Station, Texas Dr Bruno Zwolinski Director

- 12a ASTM (1963), Index of Mass Spectral Data, SIP-356, 244 pp., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pennsylvania
- 126 ASTM (1969), Index of Mass Spectral Data, AMD-11, 632 pp., American Society for Testing and Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, Pennsylvania Содержит масс-спектры, собранные Гётеборгским университетом.
- 12b. *Ridley R. G., Quayle A.*, Mass Spectrometry Data Centre of Atomic Weapons Research Establishment (AWRE) Aldermaston, England (около 8200 спектров на магнитной ленте). Организация работает в содружестве с ASTM как всемирный центр по сбору масс-спектров
- 13a *Beynon J. H., Williams A. E.*, Mass and Abundance Tables for Use in Mass Spectrometry, Elsevier, Amsterdam, 1963
- 136 *Cornu A., Massot R.*, Compilation of Mass Spectral Data, Heyden, London, 1966 Вышли первое и второе дополнительные издания
- 14 *Lederberg J.*, Computation of Molecular Formulas for Mass Spectrometry, Holden-Day, San Francisco, 1964
- 15 *Lederberg J.*, Tables and an Algorithm for Calculating Functional Groups of Organic Molecules in High Resolution Mass Spectrometry, NASA Sci. Techn Aersp Rep, N64-21426 (1964).
- 16 *Kendrich E.*, A Mass Scale Based on  $\text{CH}_2 = 14,0000$  for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds, Anal Chem 35, 2146 (1963)
17. *Biemann K., Bommer P., Desiderio D. M.*, Tetrahedron Letters. 1725 (1964); *Biemann K., McMurray W.* Tetrahedron Letters, 647 (1965); *Biemann K.*, J Pure Appl. Chem, 9, 95 (1964).
- 18 *Tunncliff D. D., Wadsworth P. A., Schissler D. O.*, Mass and Abundance Tables, Shell Development Co., Emeryville Calif
- 19 *Fuqua S. A., Silverstein R. M.*, J Org Chem, 29, 395 (1964)
- 20 *Budzikievicz H., Djerassi C., Williams D. H.*, Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry, Holden-Day, San Francisco, 1964 Vol I (выше обозначено как ссылка DI). Vol II (выше обозначено как ссылка DII).
- 21 Eight Peak Index of Mass Spectra (1970), British Information Services 845 Third Ave., New York Сборник содержит 17 000 ценных масс-спектров, снабженных указателем и представленных масс-спектрометристами из многих стран мира
- 22 Compilation of Mass Spectral Data, Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble, France Этот сборник масс-спектров содержит около 6000 наименований
- 23 *Price D., Williams J. D., eds.*, Dynamic Mass Spectrometry, vol. I, Heyden, London 1969
- 24 *Waller G. R., ed.*, Biochemical Applications of Mass Spectrometry, Wiley, New York, 1972
- 25 *Wanless G. G.*, Spectrometry of Fuels (R. A. Friedel, ed), pp 15—28, Plenum Press New York, 1970, *Washburn H. W.*, in Physical Methods in Chemical Analysis (W. G. Berl, ed), vol 1, pp 587—637 Academic Press, New York, 1950
- 26 *White F. A.*, Mass Spectrometry in Science and Technology, Wiley, New York, 1968
- 27 *Benz W.*, Massenspektrometric Organischer Verbindungen, Akad Verlag Frankfurt a M., 1968
- 28 *Weygand F. et al.*, Angew Chem. Int Ed, 2, 485 (1963)
- 29 *McLafferty F. W.*, Mass Spectral Correlations, Advances in Chemistry Series No 40, American Chemical Society, Washington, D C., 1963

#### Дополнительная литература

- 30 *Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс Д.*, Интерпретация масс-спектров органических соединений, «Мир», М., 1966
- 31 *Гордон А., Форд Р.*, Спутник химика, «Мир», М., 1976.

32. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А., Масс-спектрометрия в органической химии, «Химия», Л., 1972.
33. Рафальсон А. Э., Шерешевский А. М., Масс-спектрометрические приборы, Атомиздат, М., 1971.
34. Шеховцев Н. А., Магнитные масс-спектрометры, Атомиздат, М., 1971.
35. Бентли Т., Джонстон Р., Механизм и структура в масс-спектрометрии, в книге: «Методы и достижения в физико-органической химии», «Мир», М., 1973.
36. Биман К., Применение масс-спектрометрии, в книге: «Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами», т. I, «Химия», М., 1967.
37. Милн Дж., Применение масс-спектрометрии высокого разрешения в органической химии, «Успехи химии», **39**, 190 (1970).
38. Рид Р. И., Применения масс-спектрологии для определения строения органических веществ, в книге: «Успехи органической химии», т. 3, «Мир», М., 1966.
39. Успехи масс-спектрометрии, ИЛ, М., 1963.
40. Бернард Дж., Современная масс-спектрометрия, ИЛ, М., 1957.
41. Справочная литература по молекулярной спектроскопии, Новосибирск, 1974.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А**  
**МАССЫ И ИЗОТОПНЫЕ СООТНОШЕНИЯ**  
**ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ КОМБИНАЦИЙ**  
**УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА, АЗОТА И КИСЛОРОДА <sup>а</sup>**

	<u>M+1</u>	<u>M+2</u>		<u>M+1</u>	<u>M+2</u>		<u>M+1</u>	<u>M+2</u>		<u>M+1</u>	<u>M+2</u>
12			CH <sub>2</sub> N	1,49		40			C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	2,30	0,22
C	1,08		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,23	0,01	CN <sub>2</sub>	1,84	0,01	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N	2,86	0,02
13			29			C <sub>2</sub> O	2,20	0,21			
CH	1,10		N <sub>2</sub> H	0,78		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N	2,58	0,02	47		
			CHO	1,14	0,20	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3,31	0,04	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,21	0,40
14			CH <sub>2</sub> N	1,51					C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO	1,58	0,81
N	0,38		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,24	0,01	41			C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	1,98	0,01
CH <sub>2</sub>	1,11					CHN <sub>2</sub>	1,88		C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O	2,31	0,22
15			30			C <sub>2</sub> HO	2,22	0,21			
NH	0,40		NO	0,42	0,20	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	2,59	0,02	48		
CH <sub>3</sub>	1,13		N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,79		C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	3,32	0,04	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1,22	0,40
			CH <sub>2</sub> O	1,15	0,20				C <sub>4</sub>	4,32	0,07
16			CH <sub>4</sub> N	1,53	0,01	42					
O	0,04	0,20	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,26	0,01	CNO	1,50	0,21	49		
NH <sub>2</sub>	0,41					C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1,88	0,01	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,24	0,40
CH <sub>4</sub>	1,15		31			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2,23	0,21	C <sub>4</sub> H	4,34	0,07
			NOH	0,44	0,20	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N	2,61	0,02			
17			N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	0,81		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3,34	0,04	50		
OH	0,06	0,20	CH <sub>2</sub> O	1,17	0,20				C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	4,34	0,07
NH <sub>3</sub>	0,43		CH <sub>3</sub> N	1,54		43					
CH <sub>3</sub>	1,16					CHNO	1,52	0,21	51		
18			32			CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1,89	0,01	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>	4,37	0,07
H <sub>2</sub> O	0,07	0,20	O <sub>2</sub>	0,08	0,40	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	2,25	0,21			
NH <sub>4</sub>	0,48		NOH <sub>2</sub>	0,45	0,20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	2,62	0,02	52		
			N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,83		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3,35	0,04	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	2,92	0,03
19			CH <sub>4</sub> O	1,18	0,20				C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N	3,66	0,05
H <sub>2</sub> O	0,09	0,20	33			44			C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	4,39	0,07
			NOH <sub>2</sub>	0,47	0,20	N <sub>2</sub> O	0,80	0,20			
24			N <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,84		CO <sub>2</sub>	1,16	0,40	53		
C <sub>2</sub>	2,16	0,01	CH <sub>3</sub> O	1,12		CH <sub>2</sub> NO	1,53	0,21	C <sub>2</sub> HN <sub>2</sub>	2,94	0,03
			34			CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	1,91	0,01	C <sub>3</sub> HO	3,30	0,24
25			N <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,86		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	2,26	0,21	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	3,67	0,05
C <sub>2</sub> H	2,18	0,01				C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N	2,64	0,02	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	4,40	0,07
26			35			C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,37	0,04			
CN	1,46		36			45			54		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,19	0,01	C <sub>3</sub>	3,24	0,04	HN <sub>2</sub> O	0,82	0,20	C <sub>3</sub> NO	2,58	0,22
						CHO <sub>2</sub>	1,18	0,40	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	2,96	0,03
27			37			CH <sub>3</sub> NO	1,55	0,21	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	3,31	0,24
CHN	1,48		C <sub>3</sub> H	3,26	0,04	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1,92	0,01	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N	3,69	0,05
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	2,21	0,01				C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	2,28	0,21	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	4,42	0,07
			38			C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	2,66	0,02			
28			C <sub>2</sub> N	2,54	0,02	46			55		
N <sub>2</sub>	0,76		C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	3,27	0,04	NO <sub>2</sub>	0,46	0,40	C <sub>2</sub> HNO	2,60	0,22
CO	1,12	0,2				N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	0,83	0,20	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	2,97	0,03
			39			CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,19	0,40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	3,33	0,24
			C <sub>2</sub> HN	2,56	0,02	CH <sub>4</sub> NO	1,57	0,21	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N	3,70	0,05
			C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	3,29	0,04	CH <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	1,94	0,01	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	4,43	0,08

<sup>а</sup> Адаптировано по книге Бейнона [3а] Приведенные значения составляют самосогласованный ряд и могут использоваться без стандарта масс

<u>M+1</u>		<u>M+2</u>	<u>M+1</u>		<u>M<sub>2</sub>+2</u>	<u>M+1</u>		<u>M+2</u>	<u>M+1</u>		<u>M+2</u>
56			C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2,34	0,42	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub>	5,56	0,13	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	3,08	0,23
CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	2,26	0,02	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	5,44	0,12	71			C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	3,45	0,05
C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,24	0,41	63			CHN <sub>2</sub> O	2,28	0,22	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	3,43	0,44
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO	2,61	0,22	CH <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	1,25	0,60	CH <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,65	0,03	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> NO	3,81	0,25
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	2,99	0,03	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	1,62	0,41	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	2,64	0,42	C <sub>2</sub> HN	5,80	0,14
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	3,35	0,24	C <sub>4</sub> HN	4,72	0,09	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	3,01	0,23	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	6,53	0,18
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N	3,72	0,05	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	5,45	0,12	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	3,39	0,04	78		
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,45	0,08	64			C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3,37	0,44	CH <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	1,61	0,61
57			CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	1,26	0,60	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO	3,74	0,25	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,99	0,41
CHN <sub>2</sub> O	1,90	0,21	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	4,74	0,09	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O	4,47	0,28	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	2,36	0,22
CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	2,27	0,02	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	5,47	0,12	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N	4,85	0,09	CH <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	2,73	0,03
C <sub>2</sub> HO <sub>2</sub>	2,26	0,41	65			C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	5,58	0,13	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	2,34	0,62
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO	2,63	0,22	C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub>	4,02	0,06	72			C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	2,72	0,43
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	3,00	0,03	C <sub>4</sub> HO	4,38	0,27	CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	2,20	0,22	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	3,09	0,24
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	3,36	0,24	C <sub>4</sub> HO	4,75	0,09	CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	2,20	0,22	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	3,45	0,44
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N	3,74	0,05	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N	4,75	0,09	CH <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	2,67	0,03	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N	5,82	0,14
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4,47	0,08	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	5,48	0,12	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	2,65	0,42	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	6,55	0,18
58~			66			C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	3,03	0,23	77		
CNO <sub>2</sub>	1,54	0,41	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	4,04	0,06	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	3,40	0,44	CHO <sub>4</sub>	1,25	0,80
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	1,92	0,21	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	4,39	0,27	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3,38	0,44	CH <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	1,63	0,61
CH <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	2,29	0,02	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N	4,77	0,09	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO	3,76	0,25	CH <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	1,63	0,61
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,27	0,42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5,50	0,12	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	4,13	0,07	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,00	0,41
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NO	2,65	0,22	67			C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	4,49	0,28	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	2,38	0,22
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	3,02	0,03	C <sub>2</sub> HN <sub>3</sub>	3,32	0,04	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N	4,86	0,09	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,39	0,62
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	3,38	0,24	C <sub>3</sub> HNO	3,68	0,25	73			C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	2,73	0,43
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N	3,75	0,05	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	4,05	0,06	CHN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,94	0,41	C <sub>4</sub> HN <sub>2</sub>	5,10	0,11
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,48	0,08	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	4,41	0,27	CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	2,31	0,22	C <sub>3</sub> HO	5,45	0,32
59			C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O	4,78	0,09	CH <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,69	0,03	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,56	0,18
CHNO <sub>2</sub>	1,56	0,41	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	5,52	0,12	C <sub>2</sub> HO <sub>3</sub>	2,30	0,62	78		
CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	1,93	0,21	68			C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	2,67	0,42	CH <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,27	0,80
CH <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	2,31	0,02	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	3,34	0,04	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	3,04	0,23	CH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1,64	0,61
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,29	0,42	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,32	0,44	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	3,42	0,04	CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub> C	2,02	0,41
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO	2,66	0,22	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> NO	3,69	0,25	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	3,40	0,44	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	2,38	0,62
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	3,04	0,03	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	4,07	0,06	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	3,77	0,25	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	5,12	0,11
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O	3,39	0,24	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	4,43	0,28	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	4,15	0,07	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	5,47	0,32
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	3,77	0,05	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	4,80	0,09	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	4,51	0,28	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N	5,49	0,14
60			C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N	4,80	0,09	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N	4,88	0,10	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6,58	0,18
CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	1,57	0,41	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	5,53	0,12	C <sub>4</sub> H	6,50	0,18	79		
CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	1,95	0,21	69			74			CH <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1,29	0,80
CH <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	2,32	0,02	CHN <sub>4</sub>	2,62	0,03	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,95	0,41	CH <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	1,66	0,61
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2,30	0,04	C <sub>2</sub> HN <sub>2</sub> O	2,98	0,23	CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	2,33	0,22	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	4,46	0,08
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NO	2,68	0,22	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	3,35	0,04	CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	2,70	0,03	C <sub>4</sub> HNO	4,76	0,29
C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	3,05	0,03	C <sub>3</sub> HO <sub>2</sub>	3,34	0,44	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,31	0,62	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	5,13	0,11
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	3,41	0,24	C <sub>3</sub> HO	3,71	0,25	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	2,69	0,42	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O	5,49	0,32
61			C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	4,09	0,06	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	3,06	0,23	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N	5,87	0,14
CHO <sub>3</sub>	1,21	0,60	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O	4,44	0,28	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	3,43	0,05	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	6,60	0,18
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	1,59	0,41	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N	4,82	0,09	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	3,42	0,44	80		
CH <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	1,96	0,21	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	5,55	0,12	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	3,79	0,25	CH <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,30	0,80
CH <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	2,34	0,02	70			C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	4,17	0,07	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	4,42	0,08
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	2,32	0,42	CH <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	2,64	0,03	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	4,52	0,28	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO	4,78	0,29
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO	2,69	0,22	C <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	2,62	0,42	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	6,52	0,18	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	5,15	0,11
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O	3,43	0,24	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	3,00	0,23	75			C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	5,51	0,32
C <sub>3</sub> H	5,42	0,12	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	3,37	0,04	CHNO <sub>3</sub>	1,60	0,61	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N	5,88	0,14
62			C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,35	0,44	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,97	0,41	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	6,61	0,18
CH <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23	0,60	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO	3,73	0,25	CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	2,34	0,22	81		
CH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	1,60	0,41	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	4,10	0,07	CH <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	2,72	0,03	C <sub>2</sub> HN <sub>4</sub>	3,70	0,05
CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	1,98	0,21	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O	4,46	0,28	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	2,33	0,62	C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub> O	4,06	0,26
CH <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	2,35	0,02	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N	4,83	0,09	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	2,70	0,43			

	<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	4,43	0,08	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,03	0,43	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	4,56	0,84	CH <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2,42	0,42
C <sub>4</sub> HNO	4,42	0,48	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	3,41	0,24	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	4,55	0,48	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,40	0,82
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	4,79	0,29	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	3,78	0,06	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO	4,92	3,00	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,77	0,63
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	5,17	0,11	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,39	0,64	C <sub>2</sub> HN <sub>2</sub>	6,18	0,16	C <sub>3</sub> HN <sub>4</sub>	4,78	0,09
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O	5,52	0,32	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	3,77	0,45	C <sub>6</sub> HO	6,54	0,38	C <sub>4</sub> HN <sub>2</sub> O	5,14	0,31
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	5,90	0,14	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	4,14	0,27	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N	6,91	0,20	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	5,52	0,13
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	6,63	0,18	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	4,51	0,08	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>	7,64	0,25	C <sub>3</sub> HO <sub>2</sub>	5,50	0,52
<b>82</b>			C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,50	0,48	<b>90</b>			C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> NO	5,87	0,34
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	3,72	0,05	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO	4,87	0,30	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,99	0,61	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	6,25	0,16
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	4,08	0,36	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	5,25	0,11	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,37	0,42	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	6,60	0,38
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	4,45	0,08	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	5,60	0,33	CH <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2,74	0,23	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	6,98	0,21
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4,43	0,48	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N	5,98	0,15	CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	2,74	0,23	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	7,71	0,26
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO	4,81	0,29	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	6,71	0,19	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,35	0,82	<b>94</b>		
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	4,18	0,11	C <sub>7</sub> H <sub>2</sub>	7,60	0,26	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2,72	0,63	CH <sub>4</sub> NO <sub>4</sub>	1,68	0,81
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O	5,64	0,32	<b>87</b>			C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,10	0,44	CH <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,06	0,62
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	5,91	0,14	CHN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2,32	0,42	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	3,85	0,06	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	2,41	0,82
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	6,64	0,19	CH <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O	2,69	0,23	C <sub>2</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	3,46	0,64	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	4,80	0,09
<b>83</b>			C <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub>	2,68	0,62	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	3,83	0,46	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	5,16	0,31
C <sub>2</sub> HN <sub>2</sub> O	3,36	0,24	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,05	0,43	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	4,20	0,27	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	5,53	0,13
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,74	0,06	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	3,43	0,25	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	4,56	0,48	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,51	0,52
C <sub>3</sub> HNO <sub>2</sub>	3,72	0,45	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	3,80	0,06	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6,20	0,16	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NO	5,89	0,34
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	4,09	0,27	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	3,41	0,64	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	6,56	0,38	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	6,26	0,17
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	4,47	0,08	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	3,78	0,45	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N	6,93	0,20	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	6,62	0,38
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4,45	0,48	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	4,16	0,27	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	7,66	0,25	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N	6,99	0,21
C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> NO	4,82	0,29	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	4,53	0,08	<b>91</b>			C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>	7,72	0,26
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	5,20	0,11	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	4,51	0,48	CHNO <sub>4</sub>	1,63	0,81	<b>95</b>		
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O	5,55	0,33	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	4,89	0,30	CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,01	0,61	CH <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	1,70	0,81
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N	5,93	0,15	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	5,26	0,11	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,38	0,42	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO	4,44	0,28
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	6,66	0,19	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> O	5,62	0,33	CH <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O	2,76	0,23	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	4,82	0,10
<b>84</b>			C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N	5,99	0,15	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,37	0,82	C <sub>4</sub> HNO <sub>2</sub>	4,80	0,48
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	3,38	0,24	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N	6,88	0,20	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	2,74	0,63	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	5,17	0,31
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	3,75	0,06	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub>	7,61	0,25	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,11	0,44	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	5,55	0,13
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	3,73	0,45	<b>88</b>			C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	3,49	0,25	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	5,53	0,52
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	4,11	0,27	CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2,34	0,42	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	3,47	0,64	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO	5,90	0,34
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	4,48	0,81	CH <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	2,71	0,23	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	3,85	0,46	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	6,28	0,17
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	4,47	0,48	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	2,69	0,63	C <sub>4</sub> HN <sub>3</sub>	5,48	0,12	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O	6,64	0,39
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO	4,84	0,29	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,07	0,43	C <sub>3</sub> HNO	5,84	0,34	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N	7,01	0,21
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	5,21	0,11	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O	3,44	0,25	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6,21	0,16	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub>	7,74	0,26
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O	5,57	0,33	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	3,82	0,06	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O	6,57	0,38	<b>96</b>		
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N	5,95	0,15	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3,42	0,64	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	6,95	0,21	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	4,46	0,28
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	6,68	0,19	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	3,80	0,45	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	7,68	0,25	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	4,83	0,10
<b>85</b>			C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO	4,17	0,27	<b>92</b>			C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> NO	4,81	0,49
CHN <sub>4</sub> O	2,66	0,23	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub>	4,55	0,08	CH <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	1,65	0,81	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	5,19	0,31
C <sub>2</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,02	0,43	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,53	0,48	CH <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2,03	0,61	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	5,56	0,13
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	3,39	0,24	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NO	4,90	0,30	CH <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2,40	0,42	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	5,55	0,53
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	3,77	0,06	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	5,28	0,11	CH <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O	2,77	0,23	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> NO	5,92	0,35
C <sub>3</sub> HO <sub>2</sub>	3,38	0,64	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	5,63	0,33	CH <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	2,38	0,82	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub>	6,29	0,17
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	3,75	0,45	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N	6,90	0,20	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	2,77	0,23	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O	6,65	0,39
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	4,12	0,27	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub>	7,63	0,25	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub>	2,76	0,63	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N	7,03	0,21
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	4,50	0,08	<b>89</b>			C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,13	0,44	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N	7,03	0,21
C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	4,48	0,48	CHN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,98	0,61	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	3,49	0,64	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	7,76	0,26
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO	4,86	0,29	CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2,35	0,42	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	5,50	0,13	<b>97</b>		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	5,23	0,11	CH <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	2,73	0,23	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> NO	5,86	0,34	C <sub>2</sub> HN <sub>7</sub> O	3,74	0,26
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O	5,59	0,33	C <sub>2</sub> HO <sub>4</sub>	2,33	0,82	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	6,23	0,16	C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,10	0,47
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	5,96	0,15	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	2,71	0,63	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>1</sub>	6,59	0,38	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	4,47	0,28
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	6,69	0,19	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	3,08	0,44	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N	6,96	0,21	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	4,85	0,10
C <sub>7</sub> H	7,58	0,25	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,46	0,25	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub>	7,69	0,26	C <sub>4</sub> HO <sub>3</sub>	4,46	0,68
<b>86</b>			C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	3,83	0,06	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,19	0,80	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	4,83	0,49
CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	2,68	0,23	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	3,44	0,64	<b>93</b>			C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	5,20	0,31
			C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	3,81	0,46	CH <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	1,67	0,81	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	5,58	0,13
			C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O	4,19	0,27	CH <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,04	0,61	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	5,56	0,52

	<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO	5,94	0,35	101			C <sub>5</sub> HN <sub>3</sub>	6,56	0,18	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	3,49	0,85
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	6,31	0,17	CHN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2,70	0,43	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	5,66	0,53	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub>	3,87	0,66
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O	6,67	0,39	C <sub>2</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,06	0,64	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> NO	6,03	0,35	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,24	0,47
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N	7,04	0,21	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3,43	0,45	C <sub>6</sub> HNO	6,92	0,40	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	5,88	0,15
C <sub>5</sub> H <sub>13</sub>	7,47	0,26	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O	3,81	0,26	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	7,30	0,23	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	4,60	0,58
C <sub>6</sub> H	8,66	0,33	C <sub>3</sub> HO <sub>4</sub>	3,41	0,84	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> O	7,65	0,45	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	6,24	0,36
			C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	3,79	0,65	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N	8,03	0,28	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	6,61	0,19
98			C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,16	0,47	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	8,76	0,34	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6,59	0,58
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	3,76	0,26	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	4,54	0,28	104			C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO	6,97	0,41
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,12	0,47	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	4,91	0,10	CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,37	0,62	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	7,34	0,23
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	4,49	0,28	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	4,52	0,68	CH <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2,75	0,43	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	7,70	0,46
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	4,86	0,10	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	4,89	0,50	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	2,73	0,83	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N	8,07	0,28
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,47	0,68	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O	5,27	0,31	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,11	0,64	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	8,81	0,34
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	4,85	0,49	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	5,64	0,13	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3,48	0,45	107		
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	5,22	0,31	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	5,63	0,53	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub>	3,85	0,26	CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,05	0,82
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	5,60	0,13	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO	6,00	0,35	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	3,46	0,84	CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,42	0,62
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	5,58	0,53	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub>	6,37	0,17	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	3,84	0,66	CH <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2,80	0,43
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO	5,95	0,35	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	7,26	0,23	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,21	0,47	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub>	2,78	0,83
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	6,33	0,17	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	6,73	0,39	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> NO	4,59	0,29	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,15	0,64
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	6,68	0,39	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	7,11	0,22	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	4,96	0,10	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,53	0,45
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N	7,06	0,21	C <sub>7</sub> HO	7,62	0,45	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	4,57	0,68	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	3,51	0,85
C <sub>4</sub> H <sub>14</sub>	7,79	0,26	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> N	7,99	0,28	C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	4,94	0,50	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	3,89	0,66
C <sub>5</sub> H <sub>2</sub>	8,68	0,33	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub>	8,73	0,33	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	5,32	0,32	C <sub>4</sub> HN <sub>2</sub> O	5,52	0,33
99			102			C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	6,58	0,19	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	5,90	0,15
C <sub>5</sub> HN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3,40	0,44	CH <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2,72	0,43	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	5,67	0,53	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5,98	0,54
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	3,77	0,26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,07	0,64	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> NO	6,94	0,41	C <sub>3</sub> HN <sub>2</sub> O	6,25	0,37
C <sub>5</sub> HN <sub>2</sub> O	3,76	0,65	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3,45	0,45	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	7,31	0,23	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	6,63	0,19
C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4,13	0,47	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	3,82	0,26	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	7,67	0,45	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	6,61	0,58
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	4,51	0,28	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,43	0,84	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N	8,04	0,28	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO	6,98	0,41
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	4,88	0,10	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	3,81	0,66	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	8,77	0,34	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	7,36	0,23
C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,49	0,68	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,18	0,47	105			C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O	7,72	0,46
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	4,86	0,50	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> O	4,55	0,28	CHN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,02	0,81	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	8,09	0,29
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	5,24	0,31	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	4,93	0,10	CH <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,39	0,62	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	8,82	0,34
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	5,61	0,13	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,54	0,68	CH <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2,77	0,43	108		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	5,59	0,53	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub>	4,91	0,50	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	2,75	0,83	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,06	0,82
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	5,97	0,35	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	5,28	0,32	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,12	0,64	CH <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,44	0,62
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	6,34	0,17	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	5,66	0,13	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,50	0,45	CH <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2,81	0,43
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> O	6,70	0,39	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	5,64	0,53	C <sub>2</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	3,87	0,26	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	2,80	0,83
C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N	7,07	0,21	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO	6,02	0,35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	3,48	0,84	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,17	0,64
C <sub>5</sub> HN	7,96	0,28	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	6,39	0,17	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	3,85	0,66	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	3,53	0,85
C <sub>5</sub> H <sub>13</sub>	7,80	0,26	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	7,28	0,23	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,23	0,47	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	5,54	0,33
C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	8,69	0,33	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	6,75	0,39	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	4,60	0,29	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	5,91	0,15
100			C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O	7,64	0,46	C <sub>4</sub> HN <sub>4</sub>	5,86	0,15	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	5,90	0,54
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3,42	0,45	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N	8,01	0,28	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	4,68	0,68	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	6,27	0,37
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	3,79	0,26	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8,74	0,34	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	4,96	0,50	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	6,64	0,19
C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	3,77	0,65	103			C <sub>4</sub> HN <sub>2</sub> O	6,22	0,36	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	6,63	0,59
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	4,15	0,47	CHN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,36	0,62	C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	6,60	0,19	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO	7,00	0,41
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	4,52	0,28	CH <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2,73	0,43	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> NO	6,95	0,41	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	7,38	0,24
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	4,90	0,10	C <sub>2</sub> HNO <sub>4</sub>	2,72	0,83	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	7,33	0,23	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	7,73	0,46
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	4,50	0,68	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,09	0,64	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O	7,68	0,45	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N	8,11	0,29
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	4,88	0,50	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	3,46	0,45	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N	8,06	0,28	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	8,84	0,34
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	5,25	0,31	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O	3,84	0,26	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	8,79	0,34	109		
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	5,63	0,13	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3,45	0,84	106			CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,08	0,82
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	5,61	0,53	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	3,82	0,66	CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2,03	0,82	CH <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,45	0,62
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> NO	5,98	0,35	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4,20	0,47	CH <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2,41	0,62	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	2,81	0,33
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	6,36	0,17	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	4,57	0,29	CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	2,78	0,43	C <sub>3</sub> HN <sub>4</sub> O	4,82	0,30
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	8,72	0,39	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	4,94	0,10	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub>	2,76	0,83	C <sub>4</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5,18	0,51
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N	7,09	0,22	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	4,55	0,68	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,14	0,64	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	5,55	0,33
C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> N	7,98	0,28	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	4,93	0,50	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O	3,51	0,45	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	5,93	0,15
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub>	7,82	0,26	C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	5,30	0,32	C <sub>2</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	3,89	0,26	C <sub>5</sub> HO <sub>3</sub>	5,54	0,73
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub>	8,71	0,33	C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	5,68	0,14						

	$M+1$	$M+2$		$M+1$	$M+2$		$M+1$	$M+2$		$M+1$	$M+2$
$C_5H_3NO_2$	5,91	0,55	$C_7H_{14}N$	8,17	0,29	$C_4H_7N_2O_2$	5,28	0,52	$C_6HN_2O$	7,30	0,43
$C_5H_5N_2O$	6,29	0,37	$C_8H_2N$	9,06	0,36	$C_4H_9N_3O$	5,65	0,33	$C_6H_2N_3$	7,68	0,26
$C_5H_7N_3$	6,66	0,19	$C_8H_{16}$	8,90	0,35	$C_4H_{11}N_4$	6,02	0,16	$C_6H_{13}O_2$	6,77	0,60
$C_6H_5O_2$	6,64	0,59	$C_8H_4$	9,79	0,43	$C_5H_5O_3$	5,63	0,73	$C_6H_{15}NO$	7,14	0,42
$C_6H_7NO$	7,02	0,41			$C_5H_9NO_2$	6,01	0,55	$C_7HO_2$	7,66	0,65	
$C_6H_9N_2$	7,39	0,24	113		$C_5H_{11}N_2O$	6,38	0,37	$C_7H_5NO$	8,03	0,48	
$C_7HO$	7,75	0,46	$C_2HN_4O_2$	3,78	0,46	$C_5H_{13}N_3$	6,76	0,20	$C_7H_5N_2$	8,41	0,31
$C_7H_{11}N$	8,12	0,29	$C_3HN_2O_2$	4,14	0,67	$C_6HN_3$	7,64	0,25	$C_8H_5O$	8,76	0,54
$C_8H_{13}$	8,85	0,35	$C_3H_3N_2O_3$	4,51	0,48	$C_6H_{11}O_2$	6,74	0,59	$C_8H_7N$	9,14	0,37
$C_8H$	9,74	0,42	$C_3H_5N_4O$	4,89	0,30	$C_6H_{13}NO$	7,11	0,42	$C_8H_9$	9,87	0,43
			$C_4HO_4$	4,50	0,88	$C_6H_{15}N_2$	7,49	0,24			
110			$C_4H_3NO_3$	4,87	0,70	$C_7HNO$	8,00	0,48	118		
$CH_6N_2O_4$	2,10	0,82	$C_4H_5N_2O_2$	5,24	0,51	$C_7H_3N_2$	8,38	0,31	$C_2H_2N_2O_4$	3,11	0,84
$C_3H_2N_4O$	4,84	0,30	$C_4H_7N_3O$	5,62	0,33	$C_7H_{15}O$	7,84	0,47	$C_2H_4N_3O_3$	3,49	0,65
$C_4H_2N_2O_7$	5,20	0,51	$C_4H_9N_4$	5,99	0,15	$C_7H_{17}N$	8,22	0,30	$C_2H_6N_4O_2$	3,86	0,46
$C_4H_4N_3O$	5,57	0,33	$C_5H_5O_3$	5,60	0,73	$C_8HO$	8,73	0,54	$C_3H_4NO_4$	3,84	0,86
$C_4H_6N_4$	5,94	0,15	$C_5H_7NO_2$	5,98	0,55	$C_8H_2N$	9,11	0,37	$C_3H_6N_2O_3$	4,22	0,67
$C_5H_2O_3$	5,55	0,73	$C_5H_9N_2O$	6,35	0,37	$C_8H_7N$	9,84	0,43	$C_3H_8N_3O_2$	4,59	0,49
$C_5H_4NO_2$	5,93	0,55	$C_5H_{11}N_3$	6,72	0,19			$C_3H_{10}N_4O$	4,97	0,30	
$C_5H_6N_2O$	6,30	0,37	$C_6H_9O_2$	6,71	0,59	116		$C_4H_6O_4$	4,58	0,88	
$C_5H_8N_3$	6,68	0,19	$C_6H_{11}NO$	7,08	0,42	$C_2H_8N_2O_2$	3,46	0,65	$C_4H_8O_3$	4,95	0,70
$C_6H_2O_2$	6,66	0,59	$C_6H_{13}NO$	7,46	0,24	$C_2H_{10}N_4O_2$	3,83	0,46	$C_2H_{10}N_2O_2$	5,32	0,52
$C_6H_4NO$	7,03	0,41	$C_6H_{15}NO$	7,84	0,31	$C_3H_2NO_4$	3,81	0,86	$C_4H_{12}N_3O$	5,70	0,34
$C_6H_6N_2O$	7,41	0,24	$C_7HN_2$	8,34	0,31	$C_3H_4N_2O_3$	4,19	0,67	$C_4H_{14}N_4$	6,07	0,16
$C_7H_{10}O$	7,76	0,46	$C_7H_{13}O$	7,81	0,46	$C_3H_6N_2O_3$	4,56	0,49	$C_5H_2N_4$	6,96	0,21
$C_7H_{12}N$	8,14	0,29	$C_7H_{15}N$	8,19	0,29	$C_3H_8N_4O$	4,94	0,30	$C_5H_{10}O_2$	5,68	0,73
$C_8H_{14}$	8,87	0,35	$C_8HO$	8,70	0,53	$C_4H_4O_4$	4,54	0,88	$C_5H_{12}NO_2$	6,06	0,55
$C_8H_2$	9,76	0,42	$C_8H_3N$	9,07	0,36	$C_4H_6NO_3$	4,92	0,70	$C_5H_{14}N_2O$	6,43	0,38
			$C_8H_{17}$	8,92	0,35	$C_4H_8N_2O_2$	5,29	0,52	$C_6H_2N_7O$	7,32	0,43
			$C_8H_5$	9,81	0,43	$C_4H_{10}N_3O$	5,67	0,34	$C_6H_4N_3$	7,69	0,26
111						$C_4H_{12}N_4$	6,04	0,16	$C_6H_{10}O_2$	6,79	0,60
$C_3HN_2O_2$	4,48	0,48	114			$C_5H_2O_3$	5,65	0,73	$C_7HO_2$	7,67	0,65
$C_3H_3N_3O$	4,86	0,30	$C_2H_2N_2O_2$	3,80	0,46	$C_5H_4NO_2$	6,02	0,55	$C_7H_2NO$	8,05	0,48
$C_4HNO_2$	4,84	0,69	$C_3H_2N_2O_3$	4,15	0,67	$C_5H_{10}NO_2$	6,40	0,37	$C_7H_6N_2$	8,42	0,31
$C_4H_3N_2O_2$	5,21	0,51	$C_3H_4N_3O_2$	4,53	0,48	$C_5H_{12}N_2O$	6,77	0,20	$C_8H_2N_2$	8,78	0,54
$C_4H_5N_3O$	5,59	0,33	$C_3H_6N_4O$	4,90	0,30	$C_6H_2N_3$	7,66	0,26	$C_8H_6N$	9,15	0,37
$C_4H_7N_4$	5,96	0,15	$C_4H_2O_4$	4,51	0,88	$C_6H_{12}O_2$	6,75	0,59	$C_8H_{10}$	9,89	0,44
$C_5H_3O_3$	5,57	0,73	$C_4H_4NO_3$	4,89	0,70	$C_6H_{14}NO$	7,13	0,42			
$C_5H_5NO_2$	5,94	0,55	$C_4H_6N_2O_2$	5,26	0,51	$C_6H_{16}N_2$	7,50	0,24	119		
$C_5H_7N_3O$	6,32	0,37	$C_4H_8N_3O$	5,63	0,33	$C_7HNO$	8,02	0,48	$C_2H_3N_2O_4$	3,13	0,84
$C_5H_9N_4$	6,69	0,19	$C_4H_{10}N_4$	6,01	0,15	$C_7H_{10}O$	7,86	0,47	$C_2H_5N_3O_3$	3,50	0,65
$C_6H_5O_2$	6,67	0,59	$C_5H_6O_3$	5,62	0,73	$C_7H_{12}N_2$	8,39	0,31	$C_2H_7N_4O_2$	3,88	0,46
$C_6H_7NO$	7,05	0,41	$C_5H_8NO_2$	5,99	0,55	$C_8HO$	8,75	0,54	$C_3H_5NO_4$	3,86	0,86
$C_6H_{11}N_2$	7,42	0,24	$C_5H_{10}N_2O$	6,37	0,37	$C_8H_2O$	9,12	0,37	$C_3H_7N_2O_3$	4,23	0,67
$C_7H_{11}O$	7,78	0,46	$C_5H_{12}N_3$	6,74	0,20	$C_8H_6N$	9,85	0,43	$C_3H_9N_3O_2$	4,61	0,49
$C_7H_{13}N$	8,15	0,29	$C_6H_{10}O_2$	6,72	0,59	$C_8H_8$			$C_3H_{11}N_4O$	4,98	0,30
$C_8HN$	9,04	0,36	$C_6H_{12}NO$	7,10	0,42	117		$C_4H_7O_4$	4,59	0,88	
$C_8H_5$	8,89	0,35	$C_6H_{14}N_2$	7,47	0,24	$C_2HN_2O_4$	3,10	0,84	$C_4H_9NO_3$	4,97	0,70
$C_8H_3$	9,77	0,43	$C_7H_2N_2$	8,36	0,31	$C_2H_3N_3O_4$	3,47	0,65	$C_4H_{11}N_2O_2$	5,34	0,52
			$C_7H_{10}O$	7,83	0,47	$C_2H_5N_4O_2$	3,85	0,46	$C_4H_{13}N_3O$	5,71	0,34
			$C_7H_{16}N$	8,20	0,29	$C_3H_3NO_4$	3,83	0,86	$C_4H_{15}N_4O$	6,60	0,39
			$C_8HO$	8,72	0,53	$C_3H_5N_2O_2$	4,20	0,67	$C_5HN_7O$	6,60	0,39
			$C_8H_2N$	9,09	0,37	$C_3H_7N_3O_2$	4,58	0,49	$C_5H_3N_6$	6,98	0,21
			$C_8H_{18}$	8,93	0,35	$C_3H_9NO_2$	4,95	0,30	$C_5H_{11}O_3$	5,70	0,73
			$C_8H_6$	9,82	0,43	$C_4H_5O_4$	4,56	0,88	$C_5H_{13}NO_2$	6,07	0,56
					$C_4H_7NO_3$	4,93	0,70	$C_6HNO_2$	6,96	0,61	
			115			$C_4H_9N_2O_2$	5,31	0,52	$C_6H_3N_2O$	7,33	0,43
			$C_2HN_3O_3$	3,44	0,65	$C_4H_{11}N_3O$	5,68	0,34	$C_6H_5N_3$	7,71	0,26
			$C_2H_3N_4O_2$	3,81	0,46	$C_4H_{13}N_4$	6,06	0,16	$C_7H_5O_2$	7,69	0,66
			$C_3HNO_4$	3,80	0,86	$C_5HN_2$	6,95	0,21	$C_7H_7NO$	8,07	0,48
			$C_3H_3N_2O_3$	4,17	0,67	$C_5H_3O_3$	5,66	0,73	$C_7H_9N_2$	8,44	0,31
			$C_3H_5N_3O_2$	4,54	0,48	$C_5H_{11}NO_2$	6,04	0,55	$C_8HO$	8,80	0,54
			$C_3H_7N_4O$	4,92	0,30	$C_5H_{13}N_2O$	6,41	0,38	$C_8H_3N$	9,17	0,37
			$C_4H_3O_4$	4,53	0,88	$C_5H_{15}N_3$	6,79	0,20	$C_8H_{11}$	9,90	0,44
			$C_4H_5NO_3$	4,90	0,70						



	<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2
<b>130</b>			$C_3H_6N_2O_3$	4,60	0,69	$C_4H_{11}N_2O_2$	5,74	0,54	$C_7H_4O_2$	7,75	0,86
$C_3H_2N_2O_4$	4,19	0,87	$C_3H_8N_4O_2$	4,97	0,50	$C_4H_8NO$	6,11	0,36	$C_7H_6NO_2$	8,12	0,69
$C_3H_4N_2O_3$	4,57	0,69	$C_4H_6NO_4$	4,96	0,90	$C_5H_2N_2O$	7,00	0,41	$C_7H_6NO$	8,49	0,52
$C_3H_6N_4O_2$	4,94	0,50	$C_4H_8N_2O_3$	5,33	0,72	$C_5H_{10}O_4$	5,72	0,94	$C_7H_{10}N_3$	8,87	0,35
$C_4H_4NO_4$	4,92	0,90	$C_4H_{10}N_2O_3$	5,71	0,54	$C_5H_8NO_3$	6,09	0,76	$C_8H_4O_2$	8,85	0,75
$C_4H_6N_2O_3$	5,30	0,72	$C_4H_{12}N_4O$	6,08	0,36	$C_5H_{10}N_2O_2$	6,47	0,58	$C_8H_{10}NO$	9,23	0,58
$C_4H_8N_2O_2$	5,67	0,54	$C_5H_8O_4$	5,69	0,93	$C_6H_2N_2O_2$	7,36	0,64	$C_8H_{12}N_2$	9,60	0,41
$C_4H_{10}N_4O$	6,05	0,36	$C_5H_{10}NO_3$	6,06	0,76	$C_6H_4N_3O$	7,73	0,46	$C_8H_{12}O$	9,96	0,64
$C_5H_6O_4$	5,66	0,93	$C_5H_{12}N_2O_2$	6,44	0,58	$C_6H_6N_4$	8,11	0,29	$C_9H_{14}N$	10,33	0,48
$C_5H_8NO_3$	6,03	0,75	$C_5H_{14}N_3O$	6,81	0,40	$C_6H_{10}O_3$	6,83	0,80	$C_{10}H_2N$	11,22	0,57
$C_5H_{10}N_2O_2$	6,40	0,58	$C_5H_{16}N_4$	7,19	0,23	$C_7H_2O_3$	7,71	0,86	$C_{10}H_{16}$	11,06	0,55
$C_5H_{12}N_3O$	6,78	0,40	$C_6H_2N_5O$	7,70	0,46	$C_7H_4NO_2$	8,09	0,69	$C_{11}H_4$	11,95	0,65
$C_5H_{14}N_4$	7,15	0,22	$C_6H_4N_4$	8,07	0,29	$C_7H_6N_2O$	8,46	0,52			
$C_6H_2N_4$	8,04	0,29	$C_6H_{12}O_2$	6,97	0,80	$C_7H_8N_3$	8,84	0,35	<b>137</b>		
$C_6H_{10}O_3$	6,76	0,79	$C_6H_{14}NO_2$	7,17	0,62	$C_8H_6O_2$	8,82	0,74	$C_3H_3N_2O_1$	4,31	0,88
$C_6H_{12}NO_2$	7,14	0,62	$C_6H_{16}NO_2$	7,54	0,45	$C_8H_8NO$	9,19	0,58	$C_3H_{11}N_3O_1$	4,68	0,69
$C_6H_{14}N_2O$	7,51	0,45	$C_7H_2NO_2$	8,06	0,68	$C_8H_{10}N_2$	9,57	0,41	$C_4HN_4O_2$	5,94	0,55
$C_6H_{16}N_3$	7,88	0,27	$C_7H_4N_2O$	8,43	0,51	$C_8H_{12}O$	9,93	0,64	$C_4H_{11}NO_1$	5,04	0,90
$C_7H_2N_2O$	8,40	0,51	$C_7H_6N_3$	8,81	0,34	$C_9H_3N$	10,30	0,48	$C_5HN_2O_3$	6,30	0,77
$C_7H_4N_3$	8,77	0,34	$C_7H_{10}O_2$	7,90	0,67	$C_{10}H_{14}$	11,03	0,55	$C_5H_3N_2O_2$	6,67	0,59
$C_7H_{10}O_2$	7,87	0,67	$C_8H_4NO$	8,79	0,74	$C_{11}H_2$	11,92	0,65	$C_5H_3N_3O$	7,05	0,42
$C_7H_{16}NO$	8,24	0,50	$C_8H_6O_2$	9,16	0,57			$C_6H_2NO_4$	6,66	0,99	
$C_7H_{18}N_2$	8,62	0,33	$C_8H_8N_2$	9,54	0,41	<b>135</b>		$C_6H_3NO_3$	7,03	0,81	
$C_8H_2O$	8,76	0,74	$C_8H_{10}O$	9,89	0,64	$C_3H_7N_2O_4$	4,27	0,87	$C_6H_5N_2O_2$	7,41	0,64
$C_8H_4NO$	9,13	0,57	$C_8H_{12}N$	10,27	0,47	$C_3H_9N_2O_3$	4,65	0,69	$C_6H_7N_2O$	7,78	0,47
$C_8H_6N_2$	9,50	0,40	$C_{10}H_{12}$	11,00	0,55	$C_3H_{11}N_4O_2$	5,02	0,51	$C_6H_3N_4$	8,15	0,29
$C_8H_{10}O$	8,97	0,56			$C_4H_8NO_4$	5,00	0,90	$C_7H_2O_3$	7,76	0,86	
$C_8H_{14}O$	9,86	0,63	<b>133</b>		$C_4H_{11}N_2O_3$	5,38	0,72	$C_7H_7NO_2$	8,14	0,69	
$C_9H_2N$	10,24	0,47	$C_3H_5N_2O_4$	4,24	0,87	$C_4H_{13}N_2O_2$	5,75	0,54	$C_7H_9NO_2$	8,51	0,52
$C_{10}H_{10}$	10,97	0,54	$C_3H_7N_3O_3$	4,62	0,69	$C_4H_{15}N_3O$	6,64	0,59	$C_7H_{11}N_3$	8,89	0,35
			$C_3H_8N_4O_2$	4,99	0,51	$C_5HN_3O_2$	7,02	0,41	$C_8H_9O_2$	8,87	0,75
<b>131</b>			$C_4H_7NO_4$	4,97	0,90	$C_5H_3N_4O$	5,74	0,94	$C_8H_{11}NO$	9,24	0,58
$C_3H_3N_2O_4$	4,21	0,87	$C_4H_9N_2O_3$	5,35	0,72	$C_5H_5NO_3$	6,11	0,76	$C_8H_{13}N_2$	9,62	0,41
$C_3H_5N_3O_3$	4,58	0,69	$C_4H_{11}N_3O_2$	5,72	0,54	$C_6HNO_3$	7,00	0,81	$C_9HN_2$	10,50	0,50
$C_3H_7N_2O_2$	4,96	0,50	$C_4H_{13}NO_4$	6,10	0,36	$C_6H_3N_2O_2$	7,37	0,64	$C_9H_{12}O$	9,97	0,65
$C_3H_8NO_4$	4,94	0,90	$C_5HN_4O$	6,98	0,41	$C_6H_5N_3O$	7,75	0,46	$C_9H_{13}N$	10,35	0,48
$C_3H_{10}N_3O_2$	5,32	0,72	$C_5H_9O_4$	5,70	0,94	$C_6H_7N_4$	8,12	0,29	$C_{10}HO$	10,86	0,73
$C_4H_4N_2O_3$	5,69	0,54	$C_5H_{11}NO_3$	6,08	0,76	$C_7H_3O_2$	7,73	0,86	$C_{10}H_3N$	11,24	0,57
$C_4H_6N_4O_2$	6,06	0,36	$C_5H_{13}N_2O_2$	6,45	0,58	$C_7H_5NO_2$	8,10	0,69	$C_{10}H_{17}$	11,08	0,56
$C_4H_8N_4O$	5,67	0,93	$C_5H_{15}N_3O$	6,83	0,40	$C_7H_7N_2O$	8,48	0,52	$C_{11}H_5$	11,97	0,65
$C_4H_{10}NO_3$	6,05	0,75	$C_6HN_2O_2$	7,34	0,63	$C_7H_9N_3$	8,85	0,35			
$C_4H_{12}N_2O_2$	6,42	0,58	$C_6H_3N_3O$	7,72	0,46	$C_8H_7O_2$	8,84	0,74	<b>138</b>		
$C_6H_{13}N_2O$	6,80	0,40	$C_6H_5N_4$	8,09	0,29	$C_8H_9NO$	9,21	0,58	$C_3H_{14}N_2O_4$	4,32	0,88
$C_6H_{15}N_4$	7,17	0,22	$C_6H_{13}O_3$	6,81	0,80	$C_8H_{11}N_2$	9,58	0,41	$C_4H_2N_4O_2$	5,96	0,55
$C_6H_{17}NO_3$	7,68	0,46	$C_6H_{15}NO_2$	7,18	0,62	$C_9H_{11}O$	9,94	0,64	$C_5H_2N_2O_3$	6,32	0,77
$C_6H_{19}N_4$	8,06	0,29	$C_7HO_3$	7,70	0,86	$C_9H_{13}N$	10,32	0,48	$C_5H_4N_2O_2$	6,69	0,59
$C_6H_{21}O_3$	6,78	0,80	$C_7H_2NO_2$	8,07	0,69	$C_{10}HN$	11,20	0,57	$C_5H_6N_3O_2$	7,06	0,42
$C_6H_{23}NO_2$	7,15	0,62	$C_7H_4N_2O$	8,45	0,51	$C_{10}H_{15}$	11,05	0,55	$C_5H_8N_4O$	7,42	0,64
$C_6H_{25}N_2O$	7,53	0,45	$C_7H_7N_3$	8,82	0,35	$C_{11}H_3$	11,94	0,65	$C_6H_2O_4$	6,67	0,99
$C_6H_{27}N_3$	7,90	0,27	$C_8H_5O_2$	8,80	0,74			$C_6H_4NO_3$	7,05	0,81	
$C_7HNO_2$	8,04	0,68	$C_8H_7NO$	9,18	0,57	<b>136</b>		$C_6H_6N_2O_2$	7,42	0,64	
$C_7H_3NO_3$	8,41	0,51	$C_8H_9N_2$	9,65	0,41	$C_3H_8N_2O_4$	4,27	0,87	$C_6H_8NO_2$	7,80	0,47
$C_7H_5N_3O$	8,79	0,34	$C_8H_{11}O$	9,91	0,64	$C_3H_{10}N_3O_3$	4,66	0,69	$C_6H_{10}N_4$	8,17	0,30
$C_7H_{15}O_2$	7,88	0,67	$C_9H_{11}N$	10,28	0,48	$C_3H_{12}N_4O_2$	5,04	0,51	$C_7H_8O_3$	7,78	0,86
$C_7H_{17}NO$	8,26	0,50	$C_{10}H_{13}$	11,01	0,55	$C_4H_{14}N_2O_4$	5,02	0,90	$C_7H_8NO_2$	8,15	0,69
$C_8H_2O_2$	8,77	0,74	$C_{11}H$	11,90	0,64	$C_4H_{12}N_2O_3$	5,40	0,72	$C_7H_{10}N_2O$	8,53	0,52
$C_8H_5NO$	9,15	0,57			$C_4H_{14}N_3O_3$	5,40	0,72	$C_7H_{12}N_3$	8,90	0,35	
$C_8H_7N_2$	9,52	0,41	<b>134</b>		$C_5H_2N_3O_2$	6,66	0,59	$C_8H_{10}O_2$	8,88	0,75	
$C_8H_7O$	9,88	0,64	$C_3H_6N_7O_1$	4,25	0,87	$C_5H_4N_4O$	7,03	0,42	$C_8H_{12}NO$	9,26	0,58
$C_8H_9N$	10,25	0,47	$C_3H_8N_3O_2$	4,63	0,69	$C_5H_{12}O_4$	5,75	0,94	$C_8H_{14}N_2$	9,63	0,42
$C_{10}H_{11}$	10,98	0,54	$C_3H_{10}N_4O_2$	5,01	0,51	$C_6H_4N_2O_3$	7,01	0,81	$C_8H_{16}N_2$	10,52	0,50
			$C_4H_8NO_4$	4,99	0,90	$C_6H_6N_3O_2$	7,39	0,64	$C_9H_{14}O$	9,99	0,65
<b>132</b>			$C_4H_{10}N_2O_3$	5,36	0,72	$C_6H_8N_3O$	7,76	0,46	$C_9H_{16}N$	10,36	0,48
$C_3H_4N_2O_4$	4,23	0,87			$C_6H_8N_4$	8,14	0,29	$C_{10}H_2O$	10,88	0,73	

	<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>
<b>C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>N</b>	11,25	0,57	<b>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,63	0,73	<b>143</b>			<b>C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N</b>	11,35	0,59
<b>C<sub>10</sub>H<sub>18</sub></b>	11,09	0,56	<b>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	6,01	0,56	<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	5,29	0,92	<b>C<sub>11</sub>H<sub>12</sub></b>	12,08	0,67
<b>C<sub>11</sub>H<sub>6</sub></b>	11,98	0,65	<b>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub></b>	5,99	0,95	<b>C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,66	0,74			
			<b>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,36	0,77	<b>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	6,04	0,56	<b>145</b>		
<b>139</b>			<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	6,74	0,60	<b>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub></b>	6,02	0,95	<b>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	5,32	0,92
<b>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,60	0,73	<b>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O</b>	7,11	0,42	<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,40	0,78	<b>C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b>	5,70	0,74
<b>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	5,97	0,55	<b>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	6,72	0,99	<b>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	6,77	0,60	<b>C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	6,07	0,56
<b>C<sub>5</sub>HNO<sub>4</sub></b>	5,96	0,95	<b>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub></b>	7,09	0,82	<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>O</b>	7,14	0,42	<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub></b>	6,05	0,96
<b>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	6,33	0,77	<b>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	7,47	0,64	<b>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub></b>	6,75	0,99	<b>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,43	0,78
<b>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O</b>	6,71	0,59	<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O</b>	7,84	0,47	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub></b>	7,13	0,82	<b>C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	6,80	0,60
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>O</b>	7,08	0,42	<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub></b>	8,22	0,30	<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	7,50	0,65	<b>C<sub>3</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O</b>	7,18	0,43
<b>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	6,69	0,99	<b>C<sub>7</sub>HN<sub>4</sub></b>	9,11	0,37	<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O</b>	7,88	0,47	<b>C<sub>6</sub>HN<sub>4</sub>O</b>	8,07	0,49
<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub></b>	7,06	0,82	<b>C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub></b>	7,83	0,87	<b>C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,25	0,30	<b>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub></b>	6,78	1,00
<b>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	7,44	0,64	<b>C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub></b>	8,20	0,70	<b>C<sub>7</sub>HN<sub>2</sub>O</b>	8,76	0,54	<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub></b>	7,16	0,82
<b>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O</b>	7,81	0,47	<b>C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,57	0,53	<b>C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O</b>	9,14	0,37	<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	7,53	0,65
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub></b>	8,19	0,30	<b>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub></b>	8,95	0,36	<b>C<sub>7</sub>H<sub>1</sub>O<sub>3</sub></b>	7,86	0,87	<b>C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O</b>	7,91	0,48
<b>C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	7,79	0,86	<b>C<sub>6</sub>HN<sub>2</sub>O</b>	9,46	0,60	<b>C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	8,23	0,70	<b>C<sub>6</sub>H<sub>1</sub>N<sub>4</sub></b>	8,28	0,31
<b>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></b>	8,17	0,69	<b>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub></b>	9,84	0,44	<b>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,61	0,53	<b>C<sub>7</sub>HN<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	8,42	0,71
<b>C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,54	0,52	<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub></b>	8,93	0,75	<b>C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub></b>	8,98	0,36	<b>C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,80	0,54
<b>C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub></b>	8,92	0,35	<b>C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO</b>	9,31	0,59	<b>C<sub>6</sub>HN<sub>2</sub>O</b>	9,12	0,77	<b>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O</b>	9,17	0,38
<b>C<sub>6</sub>HN<sub>3</sub></b>	9,81	0,43	<b>C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub></b>	9,68	0,42	<b>C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O</b>	9,50	0,60	<b>C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub></b>	7,89	0,87
<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O</b>	8,90	0,75	<b>C<sub>6</sub>HO<sub>2</sub></b>	9,82	0,83	<b>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub></b>	9,87	0,44	<b>C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub></b>	8,26	0,70
<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO</b>	9,27	0,58	<b>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O</b>	10,19	0,67	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub></b>	8,96	0,76	<b>C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,64	0,53
<b>C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub></b>	9,65	0,42	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub></b>	10,57	0,50	<b>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO</b>	9,34	0,59	<b>C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O</b>	9,01	0,36
<b>C<sub>6</sub>HNO</b>	10,16	0,66	<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O</b>	10,04	0,65	<b>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub></b>	9,71	0,42	<b>C<sub>6</sub>HO<sub>3</sub></b>	8,78	0,94
<b>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub></b>	10,54	0,50	<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>N</b>	10,41	0,49	<b>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	9,85	0,83	<b>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NO</b>	9,15	0,77
<b>C<sub>3</sub>H<sub>13</sub>O</b>	10,01	0,65	<b>C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O</b>	10,93	0,74	<b>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub></b>	10,23	0,67	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O</b>	9,53	0,61
<b>C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>N</b>	10,38	0,49	<b>C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N</b>	11,30	0,58	<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub></b>	10,60	0,51	<b>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub></b>	9,90	0,44
<b>C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O</b>	10,89	0,74	<b>C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N</b>	11,14	0,56	<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O</b>	10,07	0,65	<b>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub></b>	9,00	0,76
<b>C<sub>10</sub>H<sub>3</sub>N</b>	11,27	0,58	<b>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>	11,14	0,56	<b>C<sub>3</sub>H<sub>21</sub>N</b>	10,44	0,49	<b>C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO</b>	9,37	0,59
<b>C<sub>10</sub>H<sub>19</sub></b>	11,11	0,56	<b>C<sub>11</sub>H<sub>9</sub></b>	12,03	0,66	<b>C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O</b>	10,96	0,74	<b>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub></b>	9,98	0,84
<b>C<sub>11</sub>H<sub>7</sub></b>	12,00	0,66				<b>C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>N</b>	11,33	0,58	<b>C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO</b>	10,26	0,67
			<b>142</b>			<b>C<sub>11</sub>H<sub>11</sub></b>	12,06	0,66	<b>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub></b>	10,53	0,51
<b>140</b>			<b>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	5,27	0,92				<b>C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O</b>	10,99	0,75
<b>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	5,62	0,73	<b>C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b>	5,65	0,74	<b>144</b>			<b>C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N</b>	11,36	0,59
<b>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O</b>	5,99	0,55	<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O</b>	6,02	0,56	<b>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	5,31	0,92	<b>C<sub>11</sub>H<sub>13</sub></b>	12,10	0,67
<b>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>4</sub></b>	5,97	0,95	<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub></b>	6,01	0,95	<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b>	5,68	0,74	<b>C<sub>12</sub>H</b>	12,98	0,77
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,35	0,77	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,38	0,77	<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	6,05	0,56			
<b>C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	6,72	0,60	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	6,75	0,60	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O</b>	6,04	0,95	<b>146</b>		
<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O</b>	7,10	0,42	<b>C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O</b>	7,13	0,42	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,41	0,78	<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	5,34	0,92
<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub></b>	6,70	0,99	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub></b>	6,74	0,99	<b>C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	6,79	0,60	<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub></b>	5,71	0,74
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>3</sub></b>	7,08	0,82	<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>3</sub></b>	7,11	0,82	<b>C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O</b>	7,16	0,42	<b>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	6,09	0,56
<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	7,45	0,64	<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	7,49	0,64	<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub></b>	6,77	1,00	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub></b>	6,07	0,96
<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O</b>	7,83	0,47	<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O</b>	7,86	0,47	<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>3</sub></b>	7,14	0,82	<b>C<sub>3</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6,44	0,78
<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub></b>	8,20	0,30	<b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub></b>	8,23	0,30	<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	7,52	0,65	<b>C<sub>3</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O</b>	6,82	0,60
<b>C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	7,81	0,87	<b>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub></b>	9,12	0,37	<b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O</b>	7,89	0,47	<b>C<sub>3</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O</b>	7,19	0,43
<b>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></b>	8,18	0,69	<b>C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub></b>	7,84	0,87	<b>C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub></b>	8,27	0,30	<b>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O</b>	8,08	0,49
<b>C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,56	0,52	<b>C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub></b>	8,22	0,70	<b>C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O</b>	8,78	0,54	<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub></b>	6,80	1,00
<b>C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub></b>	8,93	0,36	<b>C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,59	0,53	<b>C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub></b>	9,15	0,38	<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>3</sub></b>	7,17	0,82
<b>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub></b>	9,82	0,43	<b>C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub></b>	8,97	0,36	<b>C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></b>	7,87	0,87	<b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	7,55	0,65
<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	8,92	0,75	<b>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O</b>	9,48	0,60	<b>C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub></b>	8,25	0,70	<b>C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O</b>	7,92	0,48
<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>NO</b>	9,29	0,58	<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub></b>	9,85	0,44	<b>C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,62	0,53	<b>C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,30	0,31
<b>C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub></b>	9,66	0,42	<b>C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub></b>	8,95	0,75	<b>C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O</b>	9,00	0,36	<b>C<sub>7</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	8,44	0,71
<b>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO</b>	10,18	0,67	<b>C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>NO</b>	9,32	0,59	<b>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub></b>	9,14	0,77	<b>C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O</b>	8,81	0,55
<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub></b>	10,55	0,50	<b>C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub></b>	9,70	0,42	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O</b>	9,51	0,60	<b>C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub></b>	9,19	0,38
<b>C<sub>3</sub>H<sub>16</sub>O</b>	10,02	0,65	<b>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	9,84	0,83	<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>3</sub></b>	9,89	0,44	<b>C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub></b>	7,91	0,87
<b>C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N</b>	10,40	0,49	<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO</b>	10,21	0,67	<b>C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub></b>	8,98	0,76	<b>C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub></b>	8,28	0,70
<b>C<sub>10</sub>H<sub>4</sub>O</b>	10,91	0,74	<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub></b>	10,58	0,51	<b>C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O</b>	9,35	0,59	<b>C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O</b>	8,65	0,53
<b>C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>N</b>	11,28	0,58	<b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O</b>	10,05	0,65	<b>C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub></b>	9,73	0,43	<b>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	8,79	0,94
<b>C<sub>10</sub>H<sub>20</sub></b>	11,13	0,56	<b>C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>N</b>	10,43	0,49	<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub></b>	9,87	0,84	<b>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub></b>		

	<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>
$C_9H_9NO$	10,27	0,68	$C_9H_{12}N_2$	10,68	0,52	$C_{10}H_2N_2$	11,60	0,61	$C_{10}H_{19}N$	11,48	0,60
$C_9H_{10}N_2$	10,65	0,51	$C_{10}H_{12}O$	11,04	0,75	$C_{10}H_{14}O$	11,07	0,75	$C_{11}H_4O$	11,99	0,86
$C_{10}H_{10}O$	11,01	0,75	$C_{10}H_{14}N$	11,41	0,59	$C_{10}H_{16}N$	11,44	0,60	$C_{11}H_6N$	12,36	0,70
$C_{10}H_{12}N$	11,38	0,59	$C_{11}H_2N$	12,30	0,69	$C_{11}H_2O$	11,96	0,85	$C_{11}H_{20}$	12,21	0,68
$C_{11}H_{16}$	12,11	0,67	$C_{11}H_{16}$	12,14	0,67	$C_{11}H_4N$	12,33	0,70	$C_{17}H_8$	13,10	0,79
$C_{12}H_2$	13,00	0,77	$C_{12}H_4$	13,03	0,78	$C_{11}H_{18}$	12,18	0,68			
						$C_{12}H_6$	13,06	0,78			
<b>147</b>			<b>149</b>			<b>151</b>			<b>153</b>		
$C_4H_7N_2O_4$	5,35	0,92	$C_4H_9N_2O_4$	5,39	0,92				$C_5HN_2O_4$	6,34	0,97
$C_4H_9N_2O_3$	5,73	0,74	$C_4H_{11}N_2O_4$	5,76	0,74	$C_4H_{11}N_2O_4$	5,42	0,92	$C_5H_3N_3O_3$	6,71	0,80
$C_4H_{11}N_4O_2$	6,10	0,56	$C_4H_{13}N_4O_2$	6,13	0,56	$C_4H_{13}N_2O_3$	5,79	0,74	$C_5H_5N_4O_2$	7,09	0,62
$C_5H_9NO_4$	6,09	0,96	$C_5HN_4O_2$	7,02	0,62	$C_5HN_2O_3$	6,68	0,79	$C_5H_5NO_4$	7,07	1,02
$C_5H_{11}N_2O_3$	6,46	0,78	$C_5H_{11}NO_4$	6,12	0,96	$C_5H_3N_4O_2$	7,06	0,62	$C_6H_3N_2O_3$	7,44	0,84
$C_5H_{13}N_2O_2$	6,83	0,60	$C_5H_{12}N_2O_3$	6,49	0,78	$C_5H_{12}NO_4$	6,15	0,96	$C_6H_7N_2O_2$	7,82	0,67
$C_5H_{15}N_4O$	7,21	0,43	$C_5H_{15}N_2O_2$	6,87	0,61	$C_5HNO_4$	7,04	1,01	$C_6H_8N_4O$	8,19	0,50
$C_6HN_2O_2$	7,72	0,66	$C_6HN_2O_3$	7,38	0,84	$C_6H_3N_2O_3$	7,41	0,84	$C_7H_5O_4$	7,80	1,07
$C_6H_3N_4O$	8,10	0,49	$C_6H_3N_2O_2$	7,75	0,66	$C_6H_5N_3O_2$	7,79	0,67	$C_7H_7NO_3$	8,18	0,89
$C_6H_7N_4$	6,82	1,00	$C_6H_5N_4O$	8,13	0,49	$C_6H_7N_4O$	8,16	0,50	$C_7H_9N_2O$	8,55	0,72
$C_6H_9NO_3$	7,19	0,82	$C_6H_{13}O_4$	6,85	1,00	$C_7H_5O_4$	7,77	1,06	$C_7H_{13}N_4$	9,30	0,39
$C_6H_{15}N_2O_2$	7,57	0,65	$C_6H_{15}NO_3$	7,22	0,83	$C_7H_5NO_2$	8,14	0,89	$C_8HN_4$	10,19	0,47
$C_6H_{17}N_2O$	7,94	0,48	$C_7HO_4$	7,74	1,06	$C_7H_7N_2O_3$	8,52	0,72	$C_8H_9O_2$	8,91	0,95
$C_7HNO_3$	8,08	0,89	$C_7H_3NO_3$	8,11	0,89	$C_7H_9N_2O$	8,89	0,55	$C_8H_{11}NO_2$	9,28	0,78
$C_7H_3N_2O_2$	8,45	0,72	$C_7H_3N_2O_2$	8,49	0,72	$C_7H_{11}N_4$	9,27	0,39	$C_8H_{13}N_2O$	9,66	0,62
$C_7H_5N_3O$	8,83	0,55	$C_7H_7N_2O$	8,86	0,55	$C_8H_7O_3$	8,87	0,95	$C_8H_{15}N_3$	10,03	0,45
$C_7H_7N_4$	9,20	0,38	$C_7H_9N_4$	9,23	0,38	$C_8H_9NO_2$	9,25	0,78	$C_8H_2NO_2$	10,54	0,70
$C_7H_{15}N_3O$	7,92	0,87	$C_8H_5O_2$	8,84	0,95	$C_8H_{11}N_2O$	9,62	0,62	$C_8H_9N_3$	10,92	0,54
$C_7H_{17}NO_2$	8,30	0,70	$C_8H_7NO_2$	9,22	0,78	$C_8H_{13}N_3$	10,00	0,45	$C_8H_3O_2$	10,01	0,85
$C_8H_3O_2$	8,81	0,94	$C_8H_9N_2O$	9,59	0,61	$C_9HN_3$	10,89	0,54	$C_8H_{15}NO$	10,39	0,69
$C_8H_5NO_2$	9,19	0,78	$C_8H_{11}N_3$	9,97	0,45	$C_8H_{11}O_2$	9,98	0,85	$C_8H_{17}N_2$	10,76	0,52
$C_8H_7N_2O$	9,56	0,61	$C_8H_9O_2$	9,95	0,84	$C_8H_{13}NO$	10,36	0,68	$C_9HO_2$	10,90	0,94
$C_8H_9N_3$	9,93	0,44	$C_8H_{11}NO$	10,32	0,68	$C_8H_{15}N_2$	10,73	0,52	$C_9H_3NO$	11,28	0,78
$C_8H_7O_2$	9,92	0,84	$C_8H_{13}N_2$	10,70	0,52	$C_{10}HNO$	11,24	0,77	$C_{10}H_5N_2$	11,65	0,62
$C_9H_9NO$	10,29	0,68	$C_{10}HN_2$	11,59	0,61	$C_{10}H_3N_2$	11,62	0,61	$C_{10}H_{17}O$	11,12	0,76
$C_9H_{11}N_2$	10,66	0,51	$C_{10}H_{13}O$	11,05	0,75	$C_{10}H_{15}O$	11,09	0,76	$C_{10}H_{19}N$	11,49	0,60
$C_{10}H_{11}O$	11,02	0,75	$C_{10}H_{15}N$	11,43	0,59	$C_{10}H_{17}N$	11,46	0,60	$C_{11}H_5O$	12,01	0,86
$C_{10}H_{13}N$	11,40	0,59	$C_{11}HO$	11,94	0,85	$C_{11}H_2O$	11,97	0,95	$C_{11}H_7N$	12,38	0,70
$C_{11}HN$	12,28	0,69	$C_{11}H_3N$	12,32	0,69	$C_{11}H_5N$	12,35	0,70	$C_{11}H_{21}$	12,22	0,68
$C_{11}H_{15}$	12,13	0,67	$C_{11}H_{17}$	12,16	0,67	$C_{11}H_{19}$	12,19	0,68	$C_{12}H_9$	13,11	0,79
$C_{12}H_3$	13,02	0,78	$C_{12}H_5$	13,05	0,78	$C_{12}H_7$	13,08	0,79			
<b>148</b>			<b>150</b>			<b>152</b>			<b>154</b>		
$C_4H_9N_2O_4$	5,37	0,92	$C_4H_{10}N_2O_4$	5,40	0,92	$C_4H_{12}N_2O_4$	5,43	0,92	$C_5H_2N_2O_4$	6,35	0,97
$C_4H_{10}N_3O_2$	5,74	0,74	$C_4H_{12}N_3O_3$	5,78	0,74	$C_5H_2N_3O_3$	6,70	0,79	$C_5H_3N_2O_3$	6,73	0,80
$C_4H_{12}N_4O_2$	6,12	0,56	$C_4H_{14}N_4O_2$	6,15	0,56	$C_5H_4N_4O_2$	7,07	0,62	$C_5H_5NO_4$	7,10	0,62
$C_5H_{10}NO_4$	6,10	0,96	$C_5H_2N_4O_2$	7,04	0,62	$C_5H_2NO_4$	7,05	1,01	$C_5H_6N_2O_3$	7,46	0,84
$C_5H_{12}N_2O_3$	6,48	0,78	$C_5H_4N_2O_3$	6,13	0,96	$C_5H_6N_2O_3$	7,43	0,84	$C_5H_8N_2O_2$	7,83	0,67
$C_5H_{14}N_2O_2$	6,85	0,60	$C_5H_{12}NO_4$	6,51	0,78	$C_5H_6NO_4$	7,80	0,67	$C_6H_8N_4O$	8,21	0,50
$C_5H_{16}N_4O$	7,22	0,43	$C_5H_{14}N_2O_3$	6,51	0,78	$C_6H_8N_4O$	8,18	0,50	$C_7H_6O_4$	7,82	1,07
$C_6H_2N_3O_2$	7,74	0,66	$C_6H_2N_2O_3$	7,40	0,84	$C_6H_4O_4$	7,79	1,06	$C_7H_8NO_3$	8,19	0,90
$C_6H_4N_4O$	8,11	0,49	$C_6H_4N_2O_2$	7,77	0,67	$C_7H_6NO_3$	8,16	0,89	$C_7H_{10}N_2O$	8,57	0,73
$C_6H_{12}O_2$	6,83	1,00	$C_6H_6N_4O$	8,15	0,49	$C_7H_8N_2O_2$	8,53	0,72	$C_7H_{12}N_4O$	8,94	0,56
$C_6H_{14}NO_3$	7,21	0,83	$C_6H_{14}O_4$	6,86	1,00	$C_7H_{10}N_3O$	8,91	0,55	$C_7H_{14}N_4$	9,31	0,39
$C_6H_{16}N_2O_2$	7,58	0,65	$C_7H_2O_4$	7,75	1,06	$C_7H_{12}N_4O$	9,28	0,39	$C_8H_2N_3$	10,20	0,47
$C_7H_2NO_3$	8,10	0,89	$C_7H_4NO_3$	8,13	0,89	$C_8H_3O_3$	8,89	0,95	$C_8H_{10}O_3$	8,92	0,95
$C_7H_4N_2O_2$	8,47	0,72	$C_7H_4N_2O_2$	8,50	0,72	$C_8H_{10}NO_2$	9,27	0,78	$C_8H_{12}NO_2$	9,30	0,79
$C_7H_6N_3O$	8,84	0,55	$C_7H_6N_4O$	8,88	0,55	$C_8H_{12}N_2O$	9,64	0,62	$C_8H_{14}N_2O$	9,67	0,62
$C_7H_8N_2$	9,22	0,38	$C_7H_{10}N_4$	9,25	0,38	$C_8H_{12}N_3$	10,01	0,45	$C_8H_{16}N_3$	10,05	0,46
$C_7H_{16}O_3$	7,94	0,88	$C_8H_4O_3$	8,86	0,95	$C_8H_{12}N_2O$	10,90	0,54	$C_9H_2N_3O$	10,56	0,70
$C_8H_2O_2$	8,83	0,94	$C_8H_6NO_2$	9,23	0,78	$C_9H_{12}O_2$	10,00	0,85	$C_9H_4N_3$	10,93	0,54
$C_8H_6NO_2$	9,20	0,78	$C_8H_{10}N_2O$	9,61	0,61	$C_9H_{14}NO$	10,37	0,68	$C_9H_{14}O_2$	10,03	0,95
$C_8H_8NO$	9,58	0,61	$C_8H_{12}N_3$	9,98	0,45	$C_9H_{16}N_2$	10,74	0,52	$C_9H_{16}NO$	10,40	0,99
$C_8H_{10}N_2$	9,95	0,45	$C_8H_{10}O_2$	9,96	0,84	$C_{10}H_2NO$	11,26	0,78	$C_9H_{18}N_2$	10,73	0,53
$C_9H_2O_2$	9,93	0,84	$C_9H_{12}NO$	10,34	0,68	$C_{10}H_4N_2$	11,63	0,62	$C_{10}H_2O_2$	10,92	0,94
$C_9H_{10}NO$	10,31	0,68	$C_9H_{14}N_2$	10,71	0,52	$C_{10}H_{16}O$	11,10	0,76	$C_{10}H_4NO$	11,29	0,78

M+1		M+2									
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	11,67	0,62	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	10,97	0,55	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,63	0,73	160		
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O	11,13	0,76	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	10,06	0,85	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O	9,00	0,58	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,45	0,98
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N	11,51	0,60	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	10,43	0,69	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	9,38	0,40	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	6,83	0,80
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O	12,02	0,86	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	10,81	0,53	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,52	0,81	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	7,20	0,63
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N	12,40	0,70	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10,95	0,94	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O	9,89	0,64	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	7,18	1,02
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	12,24	0,68	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	11,32	0,78	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	10,27	0,48	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,56	0,85
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	13,13	0,79	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	11,70	0,62	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	8,99	0,96	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	7,93	0,68
155			C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	11,17	0,77	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,36	0,79	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	8,31	0,51
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,37	0,97	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	11,54	0,61	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	9,74	0,63	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	8,82	0,75
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	6,75	0,80	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O	12,05	0,86	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O	10,11	0,46	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O	9,19	0,58
C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	7,12	0,62	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N	12,43	0,71	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,88	1,04	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	7,91	1,07
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O	7,10	1,02	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	12,27	0,69	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,25	0,87	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	8,29	0,90
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,48	0,84	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	13,16	0,80	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	10,62	0,71	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,66	0,73
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	7,85	0,67	157			C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	11,00	0,55	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O	9,04	0,57
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O	8,23	0,50	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,40	0,98	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	10,09	0,86	C <sub>7</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	9,41	0,40
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	7,83	1,07	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	6,78	0,80	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	10,47	0,69	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O	9,18	0,97
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	8,21	0,90	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	7,15	0,62	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	10,84	0,53	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	9,55	0,81
C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	8,58	0,73	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,13	1,02	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10,98	0,93	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O	9,92	0,64
C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	8,96	0,58	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O	7,51	0,85	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	11,36	0,79	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	10,30	0,48
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub>	9,33	0,39	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,51	0,85	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	11,73	0,63	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	9,02	0,96
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	9,84	0,64	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	7,98	0,67	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	11,20	0,77	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	9,39	0,79
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	10,22	0,47	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O	8,26	0,50	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O	12,09	0,87	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	9,77	0,63
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	8,94	0,95	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O	9,15	0,57	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N	12,46	0,71	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	9,91	1,04
C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O	9,31	0,79	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	7,87	1,07	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	13,19	0,80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	10,28	0,88
C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O	9,69	0,62	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	8,24	0,90	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub>	14,08	0,92	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	10,66	0,71
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	10,06	0,46	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,61	0,73	159			C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub>	11,03	0,55
C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	10,20	0,87	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	8,99	0,56	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,43	0,98	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	10,12	0,86
C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	10,58	0,71	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub>	9,36	0,39	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	6,81	0,80	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	11,01	0,95
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub>	10,95	0,54	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,50	0,80	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,18	0,63	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	11,39	0,79
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	10,04	0,85	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	9,98	0,64	C <sub>5</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	7,17	1,02	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	11,76	0,63
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	10,42	0,69	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O	10,25	0,48	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,47	0,62	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O	12,12	0,87
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	10,79	0,53	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	8,97	0,96	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	7,54	0,85	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N	12,49	0,72
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	10,93	0,94	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,35	0,79	C <sub>6</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	7,91	0,68	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N	13,38	0,82
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	11,31	0,78	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	9,72	0,62	C <sub>6</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	8,29	0,51	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub>	13,22	0,80
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	11,68	0,62	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	10,09	0,46	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	8,80	0,75	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub>	14,11	0,92
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	11,15	0,76	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> O	9,86	1,03	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,18	0,58	161		
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N	11,52	0,60	C <sub>8</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O	10,23	0,87	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	7,90	1,07	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,47	0,98
C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O	12,04	0,86	C <sub>8</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O	10,61	0,71	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub>	8,27	0,90	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	6,84	0,80
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N	12,41	0,71	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	10,98	0,55	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8,65	0,73	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	7,22	0,63
C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N	12,26	0,69	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	10,08	0,86	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	9,02	0,56	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	8,10	0,69
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub>	13,14	0,79	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	10,45	0,69	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub>	9,39	0,40	C <sub>6</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O	7,20	1,03
166			C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub>	10,82	0,53	C <sub>8</sub> HNO <sub>3</sub>	9,16	0,97	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	7,57	0,85
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,39	0,98	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O	10,96	0,94	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,53	0,81	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O	7,95	0,68
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	6,76	0,80	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	11,34	0,78	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O	9,91	0,64	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	7,95	0,68
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	7,14	0,62	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub>	11,71	0,63	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	10,28	0,48	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	8,32	0,51
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	7,12	1,02	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O	11,18	0,77	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	9,00	0,96	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,46	0,92
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	7,49	0,85	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N	11,56	0,61	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O	9,38	0,79	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	8,84	0,75
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	7,87	0,67	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O	12,07	0,86	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O	9,75	0,63	C <sub>6</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O	9,21	0,58
C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O	8,24	0,50	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N	12,44	0,71	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	10,13	0,46	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O	7,93	1,08
C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	8,60	0,73	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub>	13,18	0,80	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub>	9,89	1,04	C <sub>6</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O	8,30	0,90
C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	8,97	0,56	C <sub>13</sub> H	14,06	0,91	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O	10,27	0,87	C <sub>6</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O	8,68	0,74
C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	9,35	0,39	158			C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	10,64	0,71	C <sub>6</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> O	9,05	0,57
C <sub>4</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O	9,86	0,64	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6,42	0,98	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	11,01	0,55	C <sub>6</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub>	8,92	1,14
C <sub>4</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	10,24	0,47	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	6,79	0,80	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	10,11	0,86	C <sub>6</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O	9,19	0,98
C <sub>4</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	8,95	0,96	C <sub>3</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	7,17	0,63	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	10,48	0,70	C <sub>6</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O	9,57	0,81
C <sub>4</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	9,33	0,79	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	7,15	0,82	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O	11,00	0,95	C <sub>6</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O	9,94	0,65
C <sub>4</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O	9,70	0,62	C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O	7,15	1,05	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	11,37	0,79	C <sub>6</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub>	10,32	0,48
C <sub>4</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub>	10,08	0,46	C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	7,52	0,85	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub>	11,75	0,63	C <sub>6</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O	9,03	0,96
C <sub>4</sub> H <sub>32</sub> N <sub>3</sub> O	10,22	0,87	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	7,90	0,68	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O	12,10	0,87	C <sub>6</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O	9,41	0,80
C <sub>4</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O	10,59	0,71	C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	8,27	0,50	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N	12,48	0,71	C <sub>6</sub> H <sub>32</sub> N <sub>3</sub> O	9,92	1,04
			C <sub>4</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O	9,16	0,58	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub>	13,37	0,82	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	10,30	0,88
			C <sub>4</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	7,88	1,07	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub>	13,21	0,80	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O	10,67	0,72
			C <sub>4</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	8,26	0,90	C <sub>13</sub> H <sub>3</sub>	14,10	0,92	C <sub>3</sub> H <sub></sub>		



	<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O	13,13	0,99	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub>	11,19	0,57	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,28	0,71	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	11,00	1,15
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	13,51	0,84	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,96	1,14	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>4</sub>	8,26	1,10	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	11,38	0,99
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	13,35	0,82	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	11,33	0,98	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,64	0,93	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO	11,75	0,83
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	14,24	0,94	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	11,70	0,83	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9,01	0,76	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	12,13	0,87
			C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	12,08	0,67	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	9,39	0,60	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	11,22	0,97
169			C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	11,17	0,97	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,90	0,84	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> NO	11,60	0,91
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,48	1,05	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> NO	11,55	0,81	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O	10,27	0,68	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O	12,11	1,07
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	7,86	0,87	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	11,92	0,65	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	8,99	1,16	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO	12,48	0,91
C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,23	0,70	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	12,06	1,06	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub>	9,37	0,99	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub>	12,86	0,76
C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	8,21	1,10	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> NO	12,44	0,91	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,74	0,83	C <sub>12</sub> H <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	13,75	0,87
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,59	0,93	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	12,81	0,75	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	10,12	0,66	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O	13,21	1,00
C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	8,96	0,76	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	12,28	0,89	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	10,49	0,50	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N	13,59	0,85
C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O	9,34	0,59	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N	12,65	0,74	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	10,26	1,07	C <sub>13</sub> HO	14,10	1,12
C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	10,23	0,67	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O	13,17	1,00	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,63	0,91	C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> N	14,48	0,97
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	8,95	1,16	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N	13,54	0,85	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O	11,01	0,75	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub>	14,32	0,95
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	9,32	0,99	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub>	13,38	0,83	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	11,38	0,59	C <sub>14</sub> H <sub>5</sub>	15,21	1,07
C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,69	0,82	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub>	14,27	0,94	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	10,10	1,06			
C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	10,07	0,66	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub>	15,16	1,07	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>	10,47	0,90	174		
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub>	10,44	0,50				C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	10,85	0,73	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,56	1,05
C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	10,58	0,91	171			C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub>	11,22	0,57	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	7,94	0,88
C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	10,96	0,75	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,52	1,05	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	11,09	1,15	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	8,31	0,71
C <sub>9</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	11,33	0,59	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	7,89	0,88	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,36	0,99	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,20	0,78
C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub>	10,05	1,05	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,26	0,70	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	11,74	0,83	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub>	8,29	1,10
C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	10,43	0,89	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	8,25	1,10	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub>	12,11	0,67	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,67	0,93
C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	10,80	0,73	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	8,25	1,10	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	11,20	0,97	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9,04	0,77
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	11,17	0,57	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,62	0,93	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> NO	11,58	0,81	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	9,42	0,60
C <sub>9</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,94	1,14	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9,00	0,76	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	11,95	0,65	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	9,56	1,01
C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	11,31	0,98	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O	9,37	0,60	C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	12,09	1,07	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9,93	0,85
C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	11,69	0,82	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,88	0,84	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> NO	12,47	0,91	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	10,31	0,68
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	12,06	0,67	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O	10,26	0,68	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	12,84	0,76	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	9,03	1,10
C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	11,16	0,96	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	8,98	1,16	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	12,31	0,89	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub>	9,40	1,00
C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO	11,53	0,81	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	9,35	0,99	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O	13,20	1,00	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,77	0,83
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub>	11,91	0,65	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,73	0,83	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N	13,57	0,85	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O	10,15	0,67
C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> NO	12,05	1,06	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	10,10	0,66	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> N	14,46	0,97	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	10,52	0,50
C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> NO	12,42	0,91	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O	10,48	0,50	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub>	14,30	0,95	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,91	1,24
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	12,79	0,75	C <sub>9</sub> HNO <sub>2</sub>	10,24	1,07	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub>	15,19	1,07	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	10,29	1,08
C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> O	12,26	0,89	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,61	0,91				C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,66	0,92
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> N	12,64	0,73	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	10,99	0,75	173			C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O	11,04	0,75
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O	13,15	1,00	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	11,36	0,59	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,55	1,05	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	11,41	0,60
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	13,53	0,84	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	10,08	1,06	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	7,92	0,88	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO	10,13	1,06
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	13,37	0,82	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	10,46	0,89	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,30	0,71	C <sub>9</sub> H <sub>25</sub> NO	10,51	0,90
C <sub>13</sub> H <sub>19</sub>	14,26	0,94	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	10,83	0,73	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,18	0,78	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O	10,88	0,74
C <sub>14</sub> H	15,14	1,07	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	11,21	0,57	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub>	8,28	1,10	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	11,02	1,15
			C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,97	1,14	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub>	8,28	1,10	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	11,39	0,99
170			C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	11,35	0,99	C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,65	0,93	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub>	11,77	0,83
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,50	1,05	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	11,72	0,83	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9,03	0,77	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	12,14	0,68
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	7,87	0,87	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	12,09	0,67	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O	9,40	0,60	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	12,14	0,68
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,25	0,70	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	11,19	0,97	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,54	1,01	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	11,24	0,97
C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	8,23	1,10	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> NO	11,56	0,81	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9,92	0,84	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	12,13	1,07
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,60	0,98	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub>	11,94	0,65	C <sub>8</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O	10,29	0,68	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NO	12,50	0,92
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	8,98	0,76	C <sub>11</sub> H <sub>1</sub> O <sub>2</sub>	12,08	1,07	C <sub>8</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O	9,01	1,16	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	12,87	0,76
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	9,35	0,59	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO	12,45	0,91	C <sub>8</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> O	9,38	0,99	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	13,76	0,88
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> N <sub>5</sub> O	10,24	0,68	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub>	12,83	0,76	C <sub>8</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,76	0,83	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	13,23	1,01
C <sub>8</sub> H <sub>1</sub> O <sub>4</sub>	8,96	1,16	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> O	12,29	0,89	C <sub>8</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O	10,13	0,66	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N	13,61	0,85
C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	9,34	0,99	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N	12,67	0,74	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub>	10,51	0,50	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> O	14,12	1,12
C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,71	0,82	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O	13,18	1,00	C <sub>9</sub> HO <sub>4</sub>	9,90	1,24	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> N	14,49	0,97
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	10,08	0,66	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N	13,56	0,85	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	10,27	1,08	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	14,34	0,95
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	10,46	0,50	C <sub>13</sub> HN	14,45	0,97	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,65	0,91	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub>	15,22	1,08
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,60	0,91	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub>	14,29	0,94	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	11,02	0,75			
C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	10,97	0,75	C <sub>14</sub> H <sub>3</sub>	15,18	1,07	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	11,40	0,59	175		
C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	11,35	0,59				C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub>	10,12	1,06	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7,58	1,03
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	10,07	1,06	172			C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> NO	10,49	0,90	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	7,95	0,88
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>3</sub>	10,44	0,89	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,53	1,05	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	10,86	0,74	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	8,33	0,71
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O	10,82	0,73	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	7,91	0,88						



<u>M+1</u>		<u>M+2</u>	<u>M+1</u>		<u>M+2</u>	<u>M+1</u>		<u>M+2</u>	<u>M+1</u>		<u>M+2</u>
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	12,02	1,26	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,08	0,86	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	12,29	1,09	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,39	0,80
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O	12,39	1,10	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O	10,45	0,70	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> NO	12,66	0,94	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	10,28	0,88
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	12,77	0,95	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	10,96	0,95	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	13,03	0,78	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,38	1,19
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O	13,14	0,80	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	11,34	0,79	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	13,17	1,20	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,75	1,03
C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	12,24	1,09	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	10,06	1,26	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NO	13,55	1,05	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,12	0,86
C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO	12,61	0,93	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	10,43	1,09	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	13,92	0,90	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	10,50	0,70
C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	12,99	0,78	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,81	0,93	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,39	1,03	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O	10,64	1,11
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	13,13	1,19	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	11,18	0,77	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N	13,77	0,88	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,01	0,95
C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO	13,50	1,04	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	11,56	0,61	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O	14,28	1,14	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	11,39	0,79
C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	13,87	0,89	C <sub>9</sub> HNO <sub>3</sub>	11,32	1,18	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N	14,65	1,00	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	10,11	1,28
C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O	13,34	1,02	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,70	1,03	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	14,50	0,97	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub>	10,48	1,10
C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N	13,72	0,87	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O	12,07	0,87	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> N	15,54	1,13	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,86	0,94
C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O	14,23	1,14	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	12,44	0,71	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub>	15,38	1,10	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O	11,23	0,78
C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N	14,61	0,99	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	11,16	1,17	C <sub>15</sub> H <sub>4</sub>	16,27	1,24	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	11,60	0,62
C <sub>13</sub> H <sub>25</sub>	14,45	0,97	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	11,54	1,01				C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,99	1,35
C <sub>14</sub> H <sub>13</sub>	15,34	1,09	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	11,91	0,85	<b>185</b>			C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	11,37	1,19
C <sub>15</sub> H	16,23	1,23	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	12,29	0,69	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,63	1,13	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,74	1,03
<b>182</b>			C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12,05	1,26	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	9,00	0,96	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O	12,12	0,87
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,58	1,13	C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	12,43	1,11	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,38	0,80	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	12,49	0,72
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	8,95	0,96	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	12,80	0,95	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,27	0,88	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	11,21	1,17
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9,33	0,79	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	13,18	0,80	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>	9,36	1,19	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub>	11,59	1,01
C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	9,31	1,19	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO	12,67	0,93	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,73	1,03	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	11,96	0,86
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,69	1,02	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	13,02	0,78	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,11	0,86	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub>	12,33	0,70
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,06	0,86	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	13,02	0,70	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O	10,48	0,70	C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,10	1,27
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	10,43	0,70	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	13,16	1,20	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,62	1,11	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub>	12,47	1,11
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O	11,32	0,79	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> NO	13,53	1,05	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,00	0,95	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	12,85	0,96
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	10,04	1,25	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	13,91	0,90	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O	11,37	0,79	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O	13,22	0,81
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub>	10,42	1,09	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO	13,37	1,02	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	10,09	1,26	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	12,32	1,10
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,79	0,93	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O	13,75	0,87	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,46	1,10	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> NO	12,69	0,94
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O	11,17	0,77	C <sub>13</sub> H <sub>1</sub> O	14,26	1,14	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,84	0,93	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	13,07	0,79
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O	11,54	0,61	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N	14,64	0,99	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	11,21	0,77	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	13,21	1,20
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O	11,68	1,02	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub>	14,48	0,97	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> O	11,59	0,62	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO	13,58	1,05
C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	12,05	0,87	C <sub>14</sub> H <sub>1</sub> N	15,53	1,12	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> O	10,99	1,35	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	13,95	0,90
C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	12,43	0,71	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub>	15,37	1,10	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	11,35	1,19	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O	13,42	1,03
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	11,15	1,16	C <sub>15</sub> H <sub>3</sub>	16,26	1,23	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,73	1,03	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	14,84	1,02
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub>	11,52	1,01			C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O	12,10	0,87	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O	14,31	1,15	
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub>	11,90	0,85	<b>184</b>		C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	12,48	0,72	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N	14,69	1,00	
C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,04	1,26	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,61	1,13	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	11,20	1,17	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O	15,20	1,27
C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	12,41	1,11	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	8,99	0,96	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub>	11,57	1,01	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> N	15,57	1,13
C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	12,79	0,95	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,36	0,80	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	11,94	0,85	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub>	15,42	1,11
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	13,16	0,80	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>4</sub>	9,34	1,19	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub>	12,32	0,70	C <sub>15</sub> H <sub>6</sub>	16,31	1,24
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	12,25	1,09	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,72	1,03	C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12,08	1,27			
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> NO	12,63	0,93	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,09	0,86	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	12,46	1,11	<b>187</b>		
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	13,00	0,78	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	10,47	0,70	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O	12,83	0,96	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,66	1,13
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	13,14	1,19	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> NO	11,35	0,79	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	13,21	0,81	C <sub>7</sub> 13N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	9,03	0,97
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> NO	13,52	1,04	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	10,07	1,26	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O	12,30	1,09	C <sub>7</sub> 15N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,41	0,80
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	13,89	0,89	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,98	0,95	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NO	12,68	0,94	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub>	9,92	1,04
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	13,36	1,02	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	11,07	0,79	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub>	13,05	0,79	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,30	0,88
C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N	13,73	0,87	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub>	10,45	1,09	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	13,19	1,20	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O	9,39	1,20
C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	14,25	1,14	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub>	10,82	0,93	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO	13,56	1,05	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	9,77	1,03
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N	14,62	0,99	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	11,20	0,77	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub>	13,94	0,90	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,14	0,87
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	14,46	0,97	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O	11,57	0,61	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O	13,41	1,03	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,51	0,70
C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	15,35	1,10	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	11,34	1,18	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N	13,78	0,88	C <sub>8</sub> HNO <sub>4</sub>	10,28	1,28
C <sub>15</sub> H <sub>2</sub>	16,24	1,21	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,71	1,03	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	14,83	1,02	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,65	1,11
			C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O	12,09	0,87	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	14,30	1,15	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,03	0,95
			C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub>	12,46	0,71	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O	14,67	1,00	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O	11,40	0,80
			C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	11,18	1,17	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N	15,18	1,27	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	10,12	1,26
			C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>	11,55	1,01	C <sub>14</sub> HO	15,18	1,27	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	10,50	1,10
			C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	11,93	0,85	C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> N	15,56	1,13	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,87	0,94
			C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O	12,30	0,70	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub>	15,40	1,10	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	11,25	0,78
			C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	12,07	1,27	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub>	16,29	1,24	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O	11,62	0,62
			C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	12,44	1,11	<b>186</b>			C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	11,01	1,35
			C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	12,82	0,96	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,64	1,13	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	11,39	1,19
			C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub>	13,19	0,80	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	9,02	0,97			

<u>M + 1</u>		<u>M + 2</u>	<u>M + 1</u>		<u>M + 2</u>	<u>M + 1</u>		<u>M + 2</u>	<u>M + 1</u>		<u>M + 2</u>
C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,76	1,03	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	14,88	1,03	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,19	0,87	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	13,82	1,08
C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O	12,13	0,88	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O	14,34	1,15	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	10,56	0,71	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	14,19	0,93
C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	12,51	0,72	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N	14,72	1,21	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub>	10,33	1,28	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	13,29	1,21
C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	11,23	1,17	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> O	15,23	1,08	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,70	1,12	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO	13,66	1,06
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O	11,60	1,01	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N	15,61	1,14	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,08	0,96	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub>	14,03	0,91
C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,98	0,86	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O	15,45	1,11	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	11,45	0,80	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O	14,17	1,33
C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	12,35	0,70	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub>	16,34	1,25	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,54	1,10	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO	14,55	1,18
C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	12,12	1,27				C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	10,92	0,94	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	14,92	1,04
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	12,49	1,12	189			C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,54	1,10	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	14,92	1,04
C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O	12,87	0,96	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,69	1,14	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	11,06	1,35	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O	14,39	1,16
C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	13,24	0,81	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	9,07	0,97	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub>	11,43	1,20	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N	14,77	1,01
C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	12,33	1,10	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9,44	0,80	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,81	1,03	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> O	15,28	1,29
C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	12,71	0,94	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,58	1,21	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O	12,18	0,88	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N	15,65	1,14
C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	14,13	0,93	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	9,95	1,05	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	12,56	0,73	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub>	15,50	1,12
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	13,22	1,20	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	10,33	0,88	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	11,28	1,18	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub>	16,39	1,25
C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO	13,60	1,05	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O	9,42	1,20	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	13,44	0,84			
C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	13,97	0,90	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,80	1,03	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	12,16	1,28	192		
C <sub>13</sub> HNO	14,48	1,17	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,17	0,87	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>	12,54	1,12	C <sub>1</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,74	1,14
C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	14,86	1,03	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O	10,55	0,71	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	12,91	0,97	C <sub>1</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	9,11	0,97
C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> O	14,33	1,15	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O	10,31	1,28	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	13,29	0,82	C <sub>1</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	9,63	1,22
C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> NO	14,70	1,00	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,69	1,12	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	13,80	1,03	C <sub>1</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,00	1,05
C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> O	15,22	1,28	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,06	0,96	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	14,18	0,98	C <sub>1</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,38	0,89
C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> N	15,59	1,13	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	11,43	0,80	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	13,27	1,21	C <sub>1</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,47	1,20
C <sub>14</sub> H <sub>7</sub>	15,43	1,11	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	10,15	1,26	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> NO	13,64	1,06	C <sub>1</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,85	1,04
C <sub>15</sub> H <sub>7</sub>	16,32	1,24	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	10,53	1,10	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	14,02	0,91	C <sub>1</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>4</sub>	10,36	1,29
			C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,90	0,94	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14,16	1,33	C <sub>1</sub> H <sub>32</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,73	1,12
			C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	11,28	0,78	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> NO	14,53	1,18	C <sub>1</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,11	0,96
			C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	11,04	1,35	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	14,91	1,03	C <sub>1</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O	11,48	0,80
			C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	11,42	1,19	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	14,38	1,16	C <sub>1</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	10,26	1,27
			C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,79	1,04	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N	14,75	1,01	C <sub>1</sub> H <sub>40</sub> H <sub>2</sub> O	11,09	1,36
			C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O	12,17	0,88	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O	15,26	1,28	C <sub>1</sub> H <sub>42</sub> NO <sub>3</sub>	11,47	1,20
			C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	12,54	0,72	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> NO	15,64	1,14	C <sub>1</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,84	1,04
			C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O	11,26	1,18	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N	15,48	1,12	C <sub>1</sub> H <sub>46</sub> N <sub>3</sub> O	12,21	0,89
			C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,63	1,02	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub>	16,37	1,25	C <sub>1</sub> H <sub>48</sub> N <sub>2</sub> O	12,59	0,73
			C <sub>11</sub> HN <sub>4</sub>	13,43	0,83				C <sub>1</sub> H <sub>50</sub> N <sub>3</sub> O	13,10	0,99
			C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	12,15	1,28	191			C <sub>1</sub> H <sub>52</sub> N <sub>2</sub> O	13,48	0,84
			C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	12,52	1,12	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,72	1,14	C <sub>1</sub> H <sub>54</sub> N <sub>2</sub> O	12,20	1,28
			C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O	12,90	0,97	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	9,10	0,97	C <sub>1</sub> H <sub>56</sub> NO <sub>2</sub>	12,57	1,13
			C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	13,27	0,81	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	9,47	0,81	C <sub>1</sub> H <sub>58</sub> N <sub>2</sub> O	12,95	0,97
			C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> NO	13,79	1,08	C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,61	1,22	C <sub>1</sub> H <sub>60</sub> N <sub>3</sub> O	13,32	0,82
			C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	14,16	0,93	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9,99	1,05	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	13,46	1,24
			C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	13,25	1,21	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	9,46	1,20	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	13,83	1,09
			C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> NO	13,63	1,06	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,36	0,89	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	14,21	0,94
			C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	14,00	0,91	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>	9,83	1,04	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	13,30	1,22
			C <sub>13</sub> HO <sub>2</sub>	14,14	1,33	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,83	1,04	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NO	13,68	1,06
			C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> NO	14,52	1,18	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	10,20	0,87	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>	14,05	0,92
			C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	14,89	1,03	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub>	10,34	1,28	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	14,19	1,33
			C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> O	14,36	1,16	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,72	1,12	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> NO	14,56	1,18
			C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	14,73	1,01	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,09	0,96	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	14,94	1,04
			C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O	15,25	1,28	C <sub>9</sub> H <sub>1</sub> N <sub>4</sub> O	10,19	1,27	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	14,41	1,16
			C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> NO	15,62	1,14	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	11,07	1,31	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N	14,78	1,02
			C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N	15,46	1,11	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	11,45	1,20	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O	15,30	1,29
			C <sub>15</sub> H <sub>21</sub>	16,35	1,25	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub>	11,82	1,04	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> NO	15,67	1,15
						C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	11,82	1,20	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N	15,51	1,12
						C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,20	0,88	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	16,40	1,26
						C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O	12,57	0,73			
						C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub>	13,09	0,99	193		
						C <sub>11</sub> HN <sub>3</sub> O	13,46	0,84	C <sub>3</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,76	1,14
						C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	12,18	1,28	C <sub>3</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	9,13	0,98
						C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> NO	12,55	1,12	C <sub>3</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,64	1,22
						C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	12,93	0,97	C <sub>3</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O	10,02	1,05
						C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	13,30	0,82	C <sub>3</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,39	0,89
						C <sub>12</sub> HNO <sub>2</sub>	13,44	1,23	C <sub>3</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>4</sub>	9,49	1,20

<u>M + 1</u> <u>M + 2</u>			<u>M + 1</u> <u>M + 2</u>			<u>M + 1</u> <u>M + 2</u>			<u>M + 1</u> <u>M + 2</u>		
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	10,38	1,29	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	14,22	1,34	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	11,15	1,37	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO	13,76	1,08
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	10,75	1,13	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> NO	14,60	1,19	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub>	11,53	1,21	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	14,13	0,93
C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,12	0,96	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	14,97	1,04	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,90	1,05	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	14,27	1,34
C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O	11,50	0,81	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O	14,44	1,17	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>3</sub>	12,28	0,89	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO	14,64	1,20
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	12,39	0,91	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N	14,81	1,02	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	12,86	0,74	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub>	15,02	1,05
C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	11,11	1,36	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O	15,33	1,29	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O	12,42	1,31	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> O	14,49	1,17
C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	11,48	1,20	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N	15,70	1,15	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,79	1,15	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N	14,86	1,03
C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,86	1,04	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	15,54	1,13	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	13,17	1,00	C <sub>14</sub> HN <sub>2</sub>	15,91	1,18
C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O	12,23	0,89	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub>	16,43	1,26	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	13,54	0,85	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O	15,38	1,30
C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub>	12,60	0,73	C <sub>16</sub> H <sub>2</sub>	17,32	1,41	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	12,26	1,29	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N	15,75	1,16
C <sub>11</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,74	1,15			C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub>	12,63	1,13	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub>	15,59	1,13	
C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	13,12	0,99	195		C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	13,01	0,98	C <sub>15</sub> HO	16,26	1,44	
C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	13,49	0,84	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,68	1,22	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub>	13,38	0,83	C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> N	16,64	1,30
C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	12,21	1,28	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O	10,05	1,06	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	13,15	1,40	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub>	16,48	1,27
C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	12,59	1,13	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,43	0,89	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	13,52	1,24	C <sub>16</sub> H <sub>5</sub>	17,37	1,42
C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	12,96	0,97	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	10,41	1,29	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	13,90	1,09			
C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	13,34	0,82	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,78	1,13	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub>	14,27	0,95			
C <sub>12</sub> HO <sub>2</sub>	13,10	1,39	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,16	0,97	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	13,37	1,22	198		
C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	13,48	1,24	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O	11,53	0,81	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> NO	13,74	1,07	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,72	1,23
C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	13,85	1,09	C <sub>10</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,05	1,07	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	14,11	0,92	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,10	1,06
C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	14,22	0,94	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O	12,42	0,91	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14,25	1,34	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	10,47	0,90
C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	13,32	1,22	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	11,14	1,36	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> NO	14,63	1,19	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	11,36	0,99
C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO	13,69	1,07	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	11,51	1,21	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	15,00	1,05	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub>	10,46	1,30
C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	14,07	0,92	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,89	1,05	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O	14,47	1,17	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,83	1,13
C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	14,21	1,33	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	12,26	0,89	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N	14,85	1,03	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,20	0,97
C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> NO	14,58	1,19	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub>	12,64	0,74	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O	15,36	1,30	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>4</sub>	11,58	0,82
C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	14,96	1,04	C <sub>11</sub> HNNO <sub>3</sub>	12,40	1,31	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N	15,73	1,16	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,72	1,23
C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> O	14,42	1,16	C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,78	1,15	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	15,58	1,13	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,09	1,07
C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N	14,80	1,02	C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O	13,15	1,00	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> N	16,62	1,29	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	12,47	0,92
C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> O	15,31	1,29	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	13,52	0,85	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub>	16,47	1,27	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	11,19	1,37
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N	15,69	1,15	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub>	12,24	1,29	C <sub>16</sub> H <sub>4</sub>	17,35	1,41	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub>	11,56	1,21
C <sub>14</sub> H <sub>23</sub>	15,53	1,12	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	12,62	1,13				C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,94	1,05
C <sub>15</sub> H <sub>13</sub>	16,42	1,26	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	12,99	0,98	197			C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	12,31	0,90
C <sub>16</sub> H	17,31	1,40	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	13,37	0,83	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,71	1,23	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	12,68	0,74
			C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	13,13	1,39	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,08	1,06	C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,08	1,47
194			C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	13,51	1,24	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	10,46	0,90	C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	12,45	1,31
C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,77	1,14	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	13,88	1,09	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,35	0,99	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,82	1,16
C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,66	1,22	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	14,26	0,94	C <sub>9</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,90	1,05	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O	13,20	1,01
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,03	1,06	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	13,35	1,22	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>	10,44	1,29	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	13,57	0,85
C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	10,41	0,89	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	13,72	1,07	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,81	1,13	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	12,29	1,29
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	10,39	1,29	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O	14,10	0,92	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,19	0,97	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub>	12,67	1,14
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,77	1,13	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	14,24	1,34	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	11,56	0,81	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	13,04	0,99
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,14	0,97	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO	14,61	1,19	C <sub>10</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,70	1,23	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub>	13,42	0,83
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	11,51	0,81	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	14,99	1,05	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,08	1,07	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,18	1,40
C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	12,40	0,91	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> O	14,48	1,17	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	12,45	0,91	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	13,56	1,25
C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,12	1,36	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N	14,83	1,02	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub>	11,17	1,37	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub>	13,93	1,10
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub>	11,50	1,20	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> N	15,15	1,15	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	11,55	1,21	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	14,30	0,95
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,87	1,05	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O	15,34	1,30	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,92	1,05	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	13,40	1,23
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O	12,25	0,89	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N	15,72	1,13	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	12,29	0,90	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> NO	13,77	1,08
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	12,62	0,74	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub>	15,56	1,15	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>	12,67	0,74	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>	14,15	0,93
C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,76	1,18	C <sub>15</sub> HN	16,61	1,29	C <sub>11</sub> HO <sub>4</sub>	12,06	1,46	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	14,29	1,35
C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	13,13	1,00	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub>	16,45	1,27	C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	12,43	1,31	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> NO	14,66	1,20
C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	13,51	0,85	C <sub>16</sub> H <sub>3</sub>	17,34	1,41	C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,81	1,16	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	15,04	1,05
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	12,23	1,28	196		C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	13,18	1,00	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	14,50	1,18	
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub>	12,60	1,13	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,69	1,22	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	13,56	0,85	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> N	14,88	1,03
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub>	12,98	0,98	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,07	1,06	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub>	12,28	1,29	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	15,92	1,18
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	13,35	0,82	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	10,44	0,90	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	12,65	1,14	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> O	15,39	1,30
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,12	1,39	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub>	10,42	1,29	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	13,03	0,98	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N	15,77	1,16
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	13,49	1,24	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub>	10,80	1,13	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>	13,40	0,83	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	15,61	1,14
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	13,87	1,09	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,17	0,97	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	13,16	1,40	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> O	16,28	1,44
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	14,24	0,94	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,57	0,81	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	13,54	1,25	C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> N	16,65	1,30
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	13,33	1,22	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	11,95	0,81	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O	13,91	1,10	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub>	16,50	1,27
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NO	13,71	1,07	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,06	1,07	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub>	14,29	0,95	C <sub>16</sub> H <sub>4</sub>	17,39	1,42
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	14,08	0,92	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	12,44	0,91	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	13,38	1,23			

	<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>
199			$C_{10}H_8N_4O$	12,50	0,92	$C_{11}H_{25}N_2O$	13,09	0,99	$C_{16}H_2O_2$	15,24	1,48
$C_8H_{17}N_2O_4$	9,74	1,23	$C_{10}H_{16}O$	11,22	1,37	$C_{11}H_{27}N_3$	13,46	0,84	$C_{16}H_4NO$	15,61	1,34
$C_8H_{15}N_3O_3$	10,11	1,06	$C_{10}H_{18}NO_3$	11,59	1,21	$C_{12}H_{24}N_4$	14,51	0,98	$C_{16}H_{16}NO$	15,99	1,19
$C_8H_{15}N_4O_2$	10,49	0,90	$C_{10}H_{20}N_2O_2$	11,97	1,06	$C_{12}H_{26}O_3$	13,23	1,41	$C_{16}H_{16}O$	15,46	1,31
$C_8H_7N_5O_4$	11,00	1,15	$C_{10}H_{22}N_3O$	12,34	0,90	$C_{12}H_{21}NO_2$	13,60	1,26	$C_{16}H_{20}N$	15,83	1,17
$C_8H_5N_6O_2$	11,38	0,99	$C_{10}H_{24}N_4$	12,72	0,75	$C_{12}H_{19}N_2O$	13,98	1,11	$C_{15}H_6O$	16,34	1,45
$C_8H_5N_4O_4$	10,47	1,30	$C_{11}H_4O_4$	12,11	1,47	$C_{12}H_{15}N_3$	14,35	0,96	$C_{15}H_8N$	16,72	1,31
$C_8H_5N_3O_3$	10,85	1,14	$C_{11}H_6NO_3$	12,48	1,32	$C_{12}H_{23}O_2$	13,45	1,23	$C_{15}H_{22}$	16,56	1,28
$C_8H_{17}N_2O_2$	11,22	0,98	$C_{11}H_8N_2O_2$	12,86	1,16	$C_{12}H_{27}NO$	13,82	1,08	$C_{16}H_{10}$	17,45	1,43
$C_8H_{19}N_4O$	11,59	0,82	$C_{11}H_{10}N_3O$	13,23	1,01	$C_{15}HN_2O$	14,87	1,23			
$C_{10}HNO_4$	11,36	1,39	$C_{11}H_{12}N_4$	13,60	0,86	$C_{15}H_3N_3$	15,24	1,08	203		
$C_{10}H_3N_3O_3$	11,73	2,23	$C_{11}H_{20}O_3$	12,32	1,30	$C_{15}H_{13}O_2$	14,33	1,35	$C_8H_{15}N_2O_4$	9,80	1,23
$C_{10}H_5N_2O_2$	12,11	1,07	$C_{11}H_{22}NO_2$	12,70	1,14	$C_{15}H_{15}NO$	14,71	1,21	$C_8H_{17}N_3O_3$	10,18	1,07
$C_{10}H_7N_4O$	12,48	0,92	$C_{11}H_{24}N_2O$	13,07	0,99	$C_{15}H_{17}N_2$	15,08	1,06	$C_8H_{19}N_4O_4$	10,55	0,91
$C_{10}H_{15}O_4$	11,20	1,37	$C_{11}H_{26}N_3$	13,45	0,84	$C_{16}H_2O_2$	15,22	1,48	$C_8H_9N_2O_2$	10,69	1,32
$C_{10}H_{17}N_2O$	11,58	1,21	$C_{12}H_8O_3$	13,21	1,40	$C_{16}H_3NO$	15,60	1,33	$C_8H_9N_3O_3$	11,07	1,16
$C_{10}H_{19}N_3O_2$	11,95	1,01	$C_{12}H_{10}NO_2$	13,59	1,25	$C_{16}H_5N_2$	15,97	1,19	$C_8H_{11}N_4O$	11,44	1,00
$C_{10}H_{21}N_5O$	12,33	0,90	$C_{12}H_{12}N_2O$	13,96	1,10	$C_{16}H_{17}O$	15,44	1,31	$C_8H_{17}NO_4$	10,54	1,30
$C_{10}H_{23}N_4$	12,70	0,75	$C_{12}H_{14}N_3$	13,34	0,96	$C_{16}H_{19}N$	15,81	1,17	$C_8H_{19}N_2O_3$	10,91	1,14
$C_{11}H_3O_4$	12,09	1,47	$C_{12}H_{26}O_2$	13,43	1,23	$C_{15}H_3O$	16,33	1,45	$C_8H_{21}N_3O_2$	11,28	0,98
$C_{11}H_5NO_3$	12,47	1,31	$C_{12}H_{28}NO$	13,80	1,08	$C_{15}H_5N$	16,70	1,31	$C_8H_{23}N_4O$	11,66	0,82
$C_{11}H_7N_2O_2$	12,84	1,16	$C_{12}H_{30}N_2$	14,18	0,93	$C_{15}H_{21}$	16,55	1,28	$C_{10}H_3NO_4$	11,42	1,40
$C_{11}H_9N_3O$	13,21	1,01	$C_{13}H_2N_3$	15,22	1,08	$C_{16}H_9$	17,43	1,43	$C_{10}H_7N_2O_3$	11,80	1,24
$C_{11}H_{11}N_4$	13,59	0,86	$C_{13}H_{12}O_2$	14,32	1,35			$C_{10}H_9NO_2$	12,17	1,08	
$C_{11}H_{13}O_3$	12,31	1,29	$C_{13}H_{14}NO$	14,69	1,20			$C_{10}H_{11}N_3O$	12,55	0,93	
$C_{11}H_{21}NO_2$	12,68	1,14	$C_{13}H_{16}N_2$	15,07	1,06	202		$C_{10}H_{19}O_4$	11,27	1,38	
$C_{11}H_{23}N_2O$	13,06	0,99	$C_{13}H_{20}O$	14,54	1,18	$C_8H_{14}N_2O_4$	9,79	1,23	$C_{10}H_{21}NO_3$	11,64	1,22
$C_{11}H_{25}N_3$	13,43	0,84	$C_{14}H_2NO$	15,58	1,33	$C_8H_{16}N_3O_3$	10,16	1,07	$C_{10}H_{23}N_2O_2$	12,02	1,06
$C_{12}H_3O_4$	13,20	1,40	$C_{14}H_4N_2$	15,96	1,19	$C_8H_{18}NO_2O$	10,54	0,91	$C_{10}H_{25}N_3O$	12,39	0,91
$C_{12}H_5NO_2$	13,57	1,25	$C_{14}H_{16}O$	15,42	1,31	$C_8H_{22}N_2O_4$	10,68	1,32	$C_{11}H_7O_4$	12,16	1,48
$C_{12}H_{17}N_2O$	13,95	1,10	$C_{14}H_{18}N$	15,80	1,17	$C_8H_6N_3O_3$	11,05	1,16	$C_{11}H_9NO_3$	12,53	1,32
$C_{12}H_{19}N_3$	14,32	0,95	$C_{15}H_2O$	16,31	1,44	$C_8H_6N_4O_2$	11,43	1,00	$C_{11}H_{11}N_2O_4$	12,90	1,17
$C_{12}H_{23}O_2$	13,41	1,23	$C_{15}H_4N$	16,69	1,30	$C_8H_{10}NO_4$	10,52	1,30	$C_{11}H_{13}N_3O$	13,28	1,02
$C_{12}H_{25}NO$	13,79	1,08	$C_{15}H_{20}$	16,53	1,28	$C_8H_{18}N_2O_3$	10,89	1,14	$C_{11}H_{15}N_4$	13,65	0,86
$C_{12}H_{27}N_2$	14,16	0,93	$C_{16}H_8$	17,42	1,42	$C_8H_{20}N_3O_2$	11,27	0,98	$C_{11}H_{23}O_3$	12,37	1,30
$C_{13}H_3N_3$	15,21	1,08			$C_8H_{22}N_4O$	11,64	0,82	$C_{11}H_{25}NO_2$	12,75	1,15	
$C_{13}H_{11}O_2$	14,30	1,35	201		$C_{10}H_6NO_4$	11,41	1,39	$C_{12}HN_3O$	14,17	1,13	
$C_{13}H_{13}NO$	14,68	1,20	$C_8H_{13}N_2O_4$	9,77	1,23	$C_{10}H_8N_2O_3$	11,78	1,24	$C_{12}H_3N_4$	14,54	0,98
$C_{13}H_{15}N_2$	15,05	1,06	$C_8H_{15}N_3O_3$	10,15	1,07	$C_{10}H_{10}N_3O_2$	12,16	1,08	$C_{12}H_5NO_3$	13,26	1,41
$C_{13}H_{27}O$	14,52	1,18	$C_8H_{17}N_4O_2$	10,52	0,90	$C_{10}H_{12}NO_4$	11,25	1,38	$C_{12}H_7NO_2$	13,64	1,26
$C_{13}H_9N_3N$	14,89	1,03	$C_8H_7N_5O_4$	10,66	1,32	$C_{10}H_{14}O_3$	11,63	1,22	$C_{12}H_{15}N_2O$	14,01	1,11
$C_{14}HNO$	15,57	1,33	$C_8H_9N_5O_3$	11,04	1,16	$C_{10}H_{22}NO_3$	12,00	1,06	$C_{12}H_{17}NO_3$	14,38	0,96
$C_{14}H_3N_2$	15,94	1,19	$C_8H_5N_6O_2$	11,41	1,00	$C_{10}H_{24}N_3O$	12,37	0,91	$C_{13}HNO_2$	14,52	1,38
$C_{14}H_5O_4$	15,41	1,31	$C_8H_{15}NO_4$	10,50	1,30	$C_{10}H_{26}N_4$	12,75	0,75	$C_{13}H_3NO$	14,90	2,23
$C_{14}H_{17}N$	15,78	1,16	$C_8H_{17}N_2O_3$	10,88	1,14	$C_{11}H_{28}N_4$	12,14	1,47	$C_{13}H_5N_3$	15,27	1,09
$C_{15}H_3O$	16,30	1,44	$C_8H_{19}N_3O_2$	11,25	0,98	$C_{11}H_6O_3$	12,51	1,47	$C_{13}H_{15}O_2$	14,37	1,36
$C_{15}H_5N$	16,67	1,30	$C_8H_{21}N_4O_2$	11,63	0,82	$C_{11}H_8NO_3$	12,51	1,32	$C_{13}H_{17}NO$	14,74	2,11
$C_{15}H_{19}$	16,51	1,28	$C_8H_{23}N_4O$	11,99	1,39	$C_{11}H_{10}N_2O_2$	12,89	1,17	$C_{13}H_{19}N_2$	15,12	1,06
$C_{16}H_7$	17,40	1,42	$C_{10}H_3NO_4$	11,77	1,23	$C_{11}H_{12}N_3O$	13,26	1,01	$C_{14}H_5O_2$	15,26	1,48
			$C_{10}H_5N_2O_3$	11,44	1,08	$C_{11}H_{14}N_4$	13,64	0,86	$C_{14}H_3NO$	15,63	1,34
			$C_{10}H_7N_4O_2$	12,14	1,08	$C_{11}H_{16}O_3$	12,36	1,30	$C_{14}H_5N_2$	16,00	2,10
			$C_{10}H_9N_4O$	12,52	0,92	$C_{11}H_{18}NO_2$	12,73	1,15	$C_{14}H_7NO$	15,47	1,32
			$C_{10}H_{17}O_4$	11,23	1,37	$C_{11}H_{20}N_2O$	13,11	0,99	$C_{14}H_{21}N$	15,85	1,17
			$C_{10}H_{19}NO_3$	11,61	1,22	$C_{12}H_2N_2O$	14,53	0,98	$C_{15}H_7O$	16,36	1,45
			$C_{10}H_{21}N_2O_2$	11,98	1,06	$C_{12}H_4O_3$	13,25	1,41	$C_{15}H_9N$	16,73	1,31
			$C_{10}H_{23}N_3O$	12,36	0,90	$C_{12}H_6NO_2$	13,62	1,26	$C_{15}H_{23}$	16,58	1,29
			$C_{10}H_{25}N_4$	12,73	0,75	$C_{12}H_{18}N_2O$	13,99	1,11	$C_{16}H_{11}$	17,47	1,43
			$C_{11}H_2O_4$	12,12	1,47	$C_{12}H_{16}N_3$	14,37	0,96			
			$C_{11}H_4NO_3$	12,50	1,32	$C_{12}H_{22}O_2$	13,46	1,24			
			$C_{11}H_6N_2O_2$	12,87	1,16	$C_{13}H_2N_2O$	14,88	1,23	204		
			$C_{11}H_8N_3O$	13,25	1,01	$C_{13}H_4N_3$	15,26	1,09	$C_8H_{16}N_2O_3$	9,82	1,24
			$C_{11}H_{10}N_4O$	13,62	0,86	$C_{13}H_6O_2$	14,35	1,35	$C_8H_{18}N_3O_2$	10,19	1,07
			$C_{11}H_{12}O_3$	12,34	1,30	$C_{13}H_{18}NO$	14,72	1,21	$C_8H_{20}N_4O_2$	10,57	0,91
			$C_{11}H_{14}NO_2$	12,71	1,14	$C_{13}H_{16}N_2$	15,10	1,06	$C_8H_{22}N_5O_4$	10,71	1,32

	<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2
C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	11,08	1,16	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub>	13,68	0,87	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	15,52	1,32	C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	13,52	1,05
C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,46	1,00	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,82	1,29	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N	15,89	1,18	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	12,24	1,49
C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O	10,55	1,31	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O	14,20	1,14	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O	16,41	1,46	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12,61	1,33
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,93	1,14	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	14,57	0,99	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N	16,78	1,32	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,98	1,18
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,30	0,98	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub>	13,29	1,41	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	16,63	1,29	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O	13,36	1,03
C <sub>9</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O	11,67	0,83	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,67	1,26	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub>	17,51	1,44	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub>	13,73	0,88
C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	11,44	1,40	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	14,04	1,11	C <sub>17</sub> H <sub>2</sub>	18,40	1,59	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	13,50	1,44
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,81	1,24	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	14,42	0,97				C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,87	1,29
C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,19	1,08	C <sub>13</sub> HO <sub>3</sub>	14,18	1,53	207			C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O	14,25	1,14
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O	12,56	0,93	C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	14,56	1,38	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,87	1,24	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	14,62	1,00
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	11,28	1,38	C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	14,93	1,24	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,24	1,08	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	13,34	1,42
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub>	11,66	1,22	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	15,30	1,09	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,76	1,33	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	13,72	1,27
C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,03	1,06	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> O	14,40	1,36	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	11,13	1,17	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	14,09	1,12
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	12,17	1,48	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO	14,77	1,21	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,51	1,01	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	14,46	0,97
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub>	12,55	1,32	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub>	15,15	1,07	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	10,60	1,31	C <sub>13</sub> H <sub>1</sub> O <sub>3</sub>	14,23	1,54
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,92	1,17	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,29	1,49	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	11,49	1,40	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>2</sub>	14,60	1,39
C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O	13,29	1,02	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> NO	15,66	1,34	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,86	1,25	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	14,99	1,24
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	13,67	0,87	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	16,04	1,20	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,24	1,09	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub>	15,35	1,10
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	12,39	1,30	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O	15,50	1,32	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O	12,61	0,93	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	14,45	1,37
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	14,18	1,13	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N	15,88	1,18	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	13,13	1,20	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NO	14,82	1,22
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	14,56	0,99	C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> O	16,39	1,46	C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O	13,50	1,04	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	15,20	1,08
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	13,28	1,41	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N	16,77	1,32	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	12,22	1,48	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> NO	15,34	1,50
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub>	13,65	1,26	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub>	16,61	1,29	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	12,59	1,33	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NO	15,71	1,38
C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	14,03	1,11	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub>	17,50	1,44	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,97	1,18	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	16,08	1,21
C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub>	14,40	0,96	C <sub>17</sub> H	18,39	1,59	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	13,34	1,02	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	15,55	1,33
C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	14,54	1,38						C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N	15,93	1,19	
C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	14,91	1,24	206					C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> O	16,44	1,46	
C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub>	15,29	1,09	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,85	1,24	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,86	1,29	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N	16,81	1,33
C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	14,38	1,36	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,23	1,08	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O	14,23	1,14	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub>	16,66	1,30
C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> NO	14,76	1,21	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,60	0,91	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	14,61	0,99	C <sub>16</sub> H <sub>2</sub> N	17,70	1,47
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>	15,13	1,07	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,74	1,32	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub>	13,33	1,42	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub>	17,55	1,48
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	15,27	1,49	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	11,12	1,16	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	13,70	1,27	C <sub>17</sub> H <sub>4</sub>	18,43	1,60
C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> NO	15,65	1,34	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,49	1,01	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	14,07	1,12			
C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	16,02	1,20	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub>	10,58	1,31	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	14,45	0,97	209		
C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O	15,49	1,32	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,96	1,15	C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	14,21	1,54	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,79	1,33
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N	15,86	1,18	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub>	11,47	1,40	C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	14,59	1,39	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	11,16	1,17
C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> O	16,38	1,45	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	11,85	1,24	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	14,96	1,24	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,54	1,01
C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> NO	16,75	1,31	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,22	1,09	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	15,34	1,10	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	12,43	1,11
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	16,59	1,29	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	12,60	0,93	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	14,43	1,37	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>	11,52	1,41
C <sub>16</sub> H <sub>12</sub>	17,48	1,43	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	11,31	1,38	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> NO	14,80	1,22	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,89	1,25
			C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	13,48	1,04	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub>	15,18	1,07	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,27	1,09
			C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	12,20	1,48	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	15,32	1,49	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O	12,64	0,94
			C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub>	12,58	1,33	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> NO	15,69	1,35	C <sub>11</sub> HN <sub>2</sub> O	12,78	1,35
205			C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,95	1,17	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	16,07	1,21	C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	13,16	1,20
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,84	1,24	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO	13,33	1,02	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> O	15,54	1,33	C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	13,53	1,05
C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	10,21	1,07	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	13,70	0,87	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N	15,91	1,18	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub>	12,25	1,49
C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10,59	0,91	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,84	1,29	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O	16,42	1,46	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	12,63	1,33
C <sub>8</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O	10,73	1,32	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	14,22	1,14	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N	16,80	1,32	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	13,00	1,18
C <sub>8</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,10	1,16	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	14,59	0,99	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N	17,19	1,47	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	13,37	1,03
C <sub>8</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,47	1,00	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	14,99	0,99	C <sub>16</sub> HN	17,69	1,47	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub>	13,75	0,88
C <sub>8</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>4</sub>	10,57	1,31	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	13,68	1,27	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub>	17,53	1,44	C <sub>12</sub> HO <sub>4</sub>	13,14	1,60
C <sub>8</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,94	1,15	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>	14,06	1,12	C <sub>17</sub> H <sub>3</sub>	18,42	1,60	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub>	13,51	1,44
C <sub>8</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,32	0,99	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	14,43	0,97				C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,89	1,29
C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	11,46	1,40	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> NO	14,81	1,03				C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	14,26	1,15
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,83	1,24	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,20	1,53	208			C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	14,64	1,00
C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,21	1,09	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	14,57	1,39	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,88	1,24	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>3</sub>	13,36	1,42
C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O	12,58	0,93	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	14,95	1,24	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	10,77	1,33	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>2</sub>	13,73	1,27
C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O	11,30	1,38	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub>	15,32	1,10	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,15	1,17	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	14,11	1,12
C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	11,67	1,22	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	14,41	1,36	C <sub>8</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	11,52	1,01	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O	14,48	0,98
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	13,47	1,04	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> NO	14,79	1,22	C <sub>9</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,88	1,25	C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	14,25	1,54
C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> O	12,19	1,48	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	15,16	1,07	C <sub>9</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,25	1,09	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	14,62	1,39
C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	12,56	1,33	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	15,30	1,49	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	12,63	0,94	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O	14,99	1,25
C <sub>9</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,94	1,17	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> NO	1							

	<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2
C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	14,46	1,37	211			C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,21	1,21	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	14,70	1,01
C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> NO	14,84	1,22	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,82	1,33	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	13,58	1,06	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	13,42	1,43
C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub>	15,21	1,21	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,20	1,17	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	12,30	1,49	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	13,80	1,28
C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	15,35	1,50	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,57	1,01	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	12,67	1,34	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O	14,17	1,13
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO	15,73	1,35	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	12,08	1,27	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,05	1,19	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub>	14,54	0,99
C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub>	16,10	1,21	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,46	1,12	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O	13,42	1,03	C <sub>13</sub> HN <sub>4</sub>	15,59	1,14
C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> O	15,57	1,33	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	11,55	1,41	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub>	13,80	0,88	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	14,31	1,55
C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> N	15,94	1,19	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,93	1,25	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,19	1,60	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	14,68	1,40
C <sub>15</sub> HN <sub>2</sub>	16,99	1,35	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,30	1,10	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub>	13,56	1,45	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO	15,06	1,26
C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O	16,46	1,47	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O	12,68	0,94	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,94	1,30	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	15,43	1,11
C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N	16,83	1,33	C <sub>11</sub> HNO <sub>4</sub>	12,44	1,51	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O	14,31	1,15	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	14,53	1,38
C <sub>15</sub> H <sub>23</sub>	16,67	1,30	C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,82	1,36	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	14,69	1,01	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> NO	14,90	1,23
C <sub>16</sub> HO	17,35	1,61	C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,19	1,20	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	13,41	1,43	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub>	18,28	1,09
C <sub>16</sub> H <sub>3</sub> N	17,72	1,48	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O	13,56	1,05	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O	13,78	1,28	C <sub>14</sub> HN <sub>2</sub> O	15,95	1,39
C <sub>16</sub> H <sub>11</sub>	17,56	1,45	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub>	12,28	1,49	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	14,15	1,13	C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	16,32	1,25
C <sub>17</sub> H <sub>5</sub>	18,45	1,60	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	12,66	1,34	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub>	14,53	0,98	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	15,42	1,51
			C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,03	1,18	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	14,29	1,55	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO	15,79	1,36
			C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	13,41	1,03	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub>	14,67	1,40	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub>	16,16	1,22
210			C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub>	13,78	0,88	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	15,04	1,25	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> O	15,63	1,34
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,81	1,33	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,17	1,60	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	15,42	1,11	C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> N	16,01	1,20
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,18	1,17	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	13,55	1,45	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	14,51	1,38	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> O	16,30	1,64
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,55	1,01	C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,92	1,30	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NO	14,88	1,23	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> NO	16,68	1,50
C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,44	1,41	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	14,30	1,15	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	15,26	1,09	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	17,05	1,36
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub>	11,54	1,11	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	14,67	1,60	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	16,31	1,25	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> O	16,52	1,48*
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,91	1,25	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub>	13,39	1,43	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	15,40	1,50	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N	16,90	1,34
C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,29	1,09	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	13,76	1,28	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO	15,77	1,36	C <sub>16</sub> H <sub>3</sub> O	17,41	1,62
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	12,66	0,94	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O	14,14	1,13	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	16,15	1,22	C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> N	17,78	1,49
C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,80	1,35	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub>	14,51	0,98	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	15,62	1,34	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub>	17,63	1,46
C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,17	1,20	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	14,28	1,54	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> N	15,99	1,20	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub>	18,51	1,61
C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	13,55	1,05	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	14,65	1,40	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> NO	16,66	1,50			
C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	12,27	1,49*	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O	15,03	1,25	C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	17,04	1,36	214		
C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub>	12,64	1,34	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	15,40	1,11	€ <sub>15</sub> H <sub>16</sub> €	16,50	1,47	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O	10,87	1,34
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,02	1,18	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	14,49	1,38	€ <sub>15</sub> H <sub>18</sub> €	16,88	1,34	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,24	1,18
C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O	13,39	1,03	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> NO	14,87	1,23	€ <sub>15</sub> H <sub>20</sub> €	16,72	1,31	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,62	1,02
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	13,76	0,88	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub>	15,24	1,08	€ <sub>16</sub> H <sub>4</sub> O	17,39	1,62	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,76	1,43
C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,16	1,60	C <sub>14</sub> HN <sub>3</sub>	16,29	1,24	€ <sub>16</sub> H <sub>6</sub> N	17,77	1,48	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12,13	1,28
C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	13,53	1,45	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub>	15,38	1,50	€ <sub>16</sub> H <sub>20</sub>	17,61	1,46	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,51	1,12
C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,90	1,30	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO	15,76	1,36	€ <sub>17</sub> H <sub>8</sub>	18,50	1,61	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub>	11,60	1,42
C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O	14,28	1,15	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub>	16,13	1,22				C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,97	1,26
C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	14,65	1,00	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> O	15,60	1,34	213			C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,35	1,10
C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub>	13,37	1,43	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> N	15,97	1,19	C <sub>9</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> C <sub>4</sub>	10,86	1,34	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O	12,72	0,95
C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub>	13,75	1,28	C <sub>15</sub> HNO	16,65	1,50	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,23	1,18	C <sub>11</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>4</sub>	12,49	1,52
C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	14,12	1,13	C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	17,02	1,36	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,60	1,02	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,86	1,36
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub>	14,50	0,98	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O	16,49	1,47	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	11,74	1,43	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,24	1,21
C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	14,26	1,54	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N	16,86	1,33	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,12	1,27	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	13,61	1,08
C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub>	14,64	1,40	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	16,71	1,37	€ <sub>10</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,49	1,12	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	12,33	1,50
C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	15,01	1,25	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> O	17,38	1,62	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,58	1,41	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub>	12,71	1,34
C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	15,38	1,11	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N	17,75	1,48	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	11,96	1,26	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,08	1,19
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	14,48	1,37	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub>	17,59	1,45	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,33	1,10	C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O	13,45	1,04
C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> NO	14,85	1,23	C <sub>17</sub> H <sub>7</sub>	18,48	1,61	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O	12,71	0,95	C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub>	13,83	0,89
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>	15,23	1,08				C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	12,47	1,51	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	13,22	1,61
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	15,37	1,50	212			C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,8	1,36	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>3</sub>	13,59	1,45
C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> NO	15,74	1,36	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,84	1,34	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,22	1,21	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,97	1,31
C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	16,12	1,22	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,21	1,18	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	13,60	1,06	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O	14,34	1,18
C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O	15,58	1,33	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,59	1,02	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	12,32	1,50	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	14,72	1,01
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N	15,96	1,19	C <sub>10</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12,10	1,27	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	12,69	1,34	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	13,44	1,43
C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	17,00	1,36	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,47	1,12	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	13,06	1,19	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> NO <sub>2</sub>	13,81	1,28
C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O	16,47	1,47	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>5</sub> O	11,57	1,41	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O	13,44	1,04	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	14,19	1,14
C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> N	16,85	1,33	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,94	1,25	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>4</sub>	13,81	0,89	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub>	14,56	0,99
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	16,69	1,31	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O	12,32	1,10	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,20	1,60	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	15,61	1,14
C <sub>16</sub> H <sub>2</sub> O	17,36	1,61	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,69	0,94	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub>	13,58	1,45	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	14,33	1,55
C <sub>16</sub> H <sub>4</sub> N	17,74	1,48	C <sub>11</sub> H <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O	12,46	1,51	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,95	1,30	C <sub>13</sub>		

$M+1$	$M+2$	$M+1$	$M+2$	$M+1$	$M+2$	$M+1$	$M+2$	$M+1$	$M+2$		
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub>	15,45	1,12	C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	16,34	1,65	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	11,29	1,18	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,30	1,22
C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	14,54	1,38	C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> NO	16,71	1,51	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,67	1,03	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	13,68	1,07
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> NO	14,92	1,24	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	17,08	1,37	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11,81	1,44	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	12,40	1,51
C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub>	15,29	1,09	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O	16,55	1,48	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,18	1,28	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	12,77	1,35
C <sub>16</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	15,96	1,39	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> N	16,93	1,34	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,55	1,13	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,14	1,20
C <sub>16</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	16,34	1,25	C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> O	17,44	1,63	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	11,65	1,42	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O	14,56	1,19
C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	15,43	1,51	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N	17,82	1,49	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,02	1,26	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	13,28	1,26
C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO	15,81	1,37	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub>	17,66	1,47	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,40	1,11	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub>	13,66	1,61
C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub>	16,18	1,23	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub>	18,55	1,62	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub> N <sub>4</sub> O	12,77	0,95	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14,03	1,31
C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O	15,65	1,34				C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	12,54	1,52	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O	14,41	1,17
C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,32	1,64	216			C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,91	1,37	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	14,78	1,02
C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> NO	16,69	1,51	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,90	1,34	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,29	1,22	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	13,50	1,44
C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	17,07	1,37	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	11,28	1,18	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O	13,66	1,07	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14,92	1,44
C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O	16,54	1,48	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,65	1,02	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub>	12,38	1,50	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	15,30	1,29
C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N	16,91	1,34	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,79	1,44	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	12,75	1,35	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	15,67	1,15
C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	17,43	1,63	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12,16	1,28	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,13	1,20	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	14,39	1,56
C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N	17,80	1,49	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,54	1,13	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O	13,50	1,05	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub>	14,76	1,41
C <sub>16</sub> H <sub>22</sub>	17,64	1,46	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub>	11,63	1,42	C <sub>12</sub> HN <sub>2</sub> O	14,55	1,19	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	15,14	1,27
C <sub>17</sub> H <sub>10</sub>	18,53	1,62	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,01	1,26	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub>	13,27	1,61	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub>	15,51	1,13
			C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,38	1,11	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	13,64	1,46	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,28	1,69
			C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O	12,76	0,95	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14,02	1,31	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	15,65	1,54
			C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub>	12,52	1,52	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	14,39	1,16	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	16,03	1,40
			C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,90	1,37	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub>	14,77	1,02	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub>	16,40	1,26
			C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,27	1,21	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O	15,15	1,03	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	16,50	1,52
			C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O	13,64	1,06	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>2</sub>	13,86	1,29	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> NO	15,87	1,38
			C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	12,36	1,50	C <sub>13</sub> HN <sub>2</sub> O	14,91	1,43	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	16,24	1,24
			C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub>	12,74	1,35	C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	15,28	1,29	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,38	1,68
			C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,11	1,19	C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	15,65	1,15	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> NO	16,76	1,52
			C <sub>11</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O	13,49	1,04	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	14,37	1,56	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	17,13	1,38
			C <sub>11</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O	13,86	0,89	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	14,75	1,41	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	16,60	1,49
			C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,25	1,61	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	15,12	1,27	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N	16,98	1,34
			C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	13,63	1,46	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	15,50	1,12	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	17,49	1,85
			C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14,00	1,31	C <sub>14</sub> HO <sub>3</sub>	15,26	1,68	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N	17,86	1,50
			C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O	14,38	1,16	C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	15,64	1,54	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	17,71	1,47
			C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub>	14,75	1,01	C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	16,01	1,40	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub>	18,59	1,63
			C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	13,47	1,44	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	16,39	1,26	C <sub>16</sub> H <sub>2</sub>	19,48	1,79
			C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>2</sub>	13,84	1,29	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub>	15,48	1,52			
			C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O	14,22	1,14	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> NO	15,58	1,37	219		
			C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	15,56	1,29	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub>	16,23	1,23	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,95	1,35
			C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub>	15,64	1,14	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,37	1,65	C <sub>9</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	11,32	1,19
			C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	14,36	1,56	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> NO	16,74	1,51	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	11,70	1,03
			C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub>	14,73	1,41	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	17,12	1,38	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,84	1,44
			C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	15,11	1,26	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O	16,58	1,49	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12,21	1,29
			C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub>	15,48	1,12	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N	16,96	1,35	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	12,59	1,13
			C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14,57	1,39	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO	17,47	1,63	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	11,68	1,42
			C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	15,62	1,54	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N	17,85	1,50	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,05	1,27
			C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	15,99	1,40	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub>	17,69	1,47	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	12,43	1,11
			C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	16,37	1,26	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub>	18,58	1,63	C <sub>11</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	12,57	1,53
			C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	15,46	1,51	C <sub>16</sub> H	19,47	1,79	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,94	1,37
			C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> NO	15,84	1,37				C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,32	1,22
			C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub>	16,21	1,23	218			C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O	13,69	1,07
			C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	16,35	1,65	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,93	1,35	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub>	12,41	1,51
			C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> NO	16,73	1,51	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>3</sub>	11,31	1,19	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	12,79	1,33
			C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	17,10	1,37	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	11,68	1,03	C <sub>12</sub> HN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14,21	1,34
			C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O	16,57	1,49	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,82	1,44	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O	14,58	1,19
			C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N	16,94	1,35	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12,20	1,28	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	13,30	1,62
			C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> O	17,46	1,63	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,57	1,13	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	13,67	1,47
			C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N	17,83	1,50	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub>	11,66	1,42	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14,05	1,32
			C <sub>16</sub> H <sub>24</sub>	17,67	1,47	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O	12,04	1,27	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O	14,42	1,17
			C <sub>17</sub> H <sub>12</sub>	18,56	1,62	C <sub>10</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,41	1,11	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	14,80	1,02
						C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O	12,79	0,96	C <sub>13</sub> HNO <sub>3</sub>	14,56	1,59
			217			C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub>	12,55	1,52	C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14,94	1,44
			C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10,92	1,34	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,93	1,37	C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O	15,31	1,29

$M+1$	$M+2$	$M+1$	$M+2$	$M+1$	$M+2$	$M+1$	$M+2$	$M+1$	$M+2$		
$C_{14}H_{26}NO$	15,97	1,39	$C_{16}H_3NO$	17,76	1,68	$C_{18}H_{10}$	19,61	1,82	$C_{11}H_8N_2O_3$	13,24	1,41
$C_{14}H_{26}N_2$	16,34	1,25	$C_{16}H_5NO$	18,13	1,55				$C_{11}H_8N_2O_2$	13,62	1,26
$C_{15}H_2N_3$	17,39	1,42	$C_{16}H_{11}O$	17,60	1,68	227			$C_{11}H_{18}NO_4$	12,71	1,55
$C_{15}H_{12}O_2$	16,48	1,67	$C_{16}H_{19}N$	17,98	1,52	$C_{10}H_{15}N_2O_4$	11,97	1,46	$C_{11}H_{26}N_2O_3$	13,09	1,39
$C_{15}H_{14}NO$	16,85	1,53	$C_{16}H_{33}$	17,82	1,49	$C_{10}H_{17}N_3O_3$	12,34	1,30	$C_{11}H_{22}N_3O_2$	13,46	1,24
$C_{15}H_{16}N_2$	17,23	1,40	$C_{17}H_5O$	18,49	1,81	$C_{10}H_{19}N_2O_4$	12,71	1,15	$C_{11}H_{24}N_2O$	13,84	1,09
$C_{15}H_{18}NO$	16,70	1,51	$C_{17}H_7N$	18,86	1,68	$C_{11}H_{21}NO_4$	12,85	1,56	$C_{16}H_6NO_2$	13,60	1,66
$C_{15}H_{20}O$	17,07	1,37	$C_{17}H_{21}$	18,71	1,65	$C_{11}H_5N_3O_3$	13,23	1,41	$C_{12}H_8N_2O_3$	13,98	1,51
$C_{16}H_2NO$	17,74	1,68	$C_{18}H_9$	19,60	1,81	$C_{11}H_7NO_4$	13,60	1,26	$C_{12}H_{10}N_3O_2$	14,35	1,36
$C_{16}H_4N_2$	18,12	1,55			$C_{11}H_{19}NO_4$	12,70	1,54	$C_{12}H_{12}N_2O$	14,72	1,21	
$C_{16}H_6O$	17,59	1,65			$C_{11}H_{19}N_2O_3$	13,07	1,39	$C_{12}H_{20}O_4$	13,44	1,64	
$C_{16}H_{18}NO$	17,96	1,52	226		$C_{11}H_{21}N_2O_2$	13,45	1,24	$C_{12}H_{22}NO_3$	13,82	1,49	
$C_{16}H_{32}$	17,80	1,49	$C_{10}H_{14}N_2O_4$	11,95	1,46	$C_{11}H_{23}NO$	13,82	1,09	$C_{12}H_{22}N_2O_2$	14,19	1,34
$C_{17}H_2O$	18,47	1,81	$C_{10}H_{16}N_3O_3$	12,32	1,30	$C_{12}H_2NO_4$	13,59	1,65	$C_{12}H_{26}N_3O$	14,57	1,19
$C_{17}H_4N$	18,85	1,68	$C_{10}H_{18}N_4O_2$	12,70	1,15	$C_{12}H_3N_2O_3$	13,96	1,50	$C_{12}H_{28}N_4$	14,94	1,04
$C_{17}H_6N$	18,69	1,65	$C_{11}H_2N_2O_4$	12,84	1,56	$C_{12}H_5N_3O_2$	14,33	1,36	$C_{13}H_4O_4$	14,33	1,75
$C_{17}H_{20}$	18,69	1,65	$C_{11}H_4N_3O_3$	13,21	1,41	$C_{12}H_7N_4NO$	14,71	1,21	$C_{13}H_{16}NO_3$	14,71	1,61
$C_{18}H_8$	19,58	1,81	$C_{11}H_6N_4O_2$	13,59	1,26	$C_{12}H_9NO_4$	13,43	1,63	$C_{13}H_{12}N_2O_2$	15,08	1,46
			$C_{11}H_6NO_4$	12,68	1,54	$C_{12}H_{11}NO_4$	13,80	1,48	$C_{13}H_{14}N_3O$	15,46	1,32
			$C_{11}H_8N_2O_3$	13,06	1,39	$C_{12}H_{13}NO_3$	14,18	1,33	$C_{13}H_{16}N_4$	15,83	1,17
			$C_{11}H_{20}N_3O_2$	13,43	1,24	$C_{12}H_{23}N_3O$	14,55	1,19	$C_{13}H_{24}O_3$	14,55	1,58
225			$C_{11}H_{22}N_4O$	13,80	1,09	$C_{12}H_{25}N_4$	14,93	1,04	$C_{13}H_{26}NO_2$	14,92	1,44
$C_{10}H_{16}N_2O_4$	11,93	1,45	$C_{12}H_4NO_4$	13,57	1,65	$C_{13}H_2O_4$	14,32	1,75	$C_{13}H_{28}NO_2$	15,30	1,29
$C_{10}H_{18}N_3O_3$	12,31	1,30	$C_{12}H_6N_2O_3$	13,94	1,50	$C_{13}H_3NO_3$	14,69	1,60	$C_{13}H_{30}N_3$	15,67	1,15
$C_{10}H_{17}N_4O_2$	12,68	1,14	$C_{12}H_8N_3O_2$	14,32	1,35	$C_{13}H_{11}N_2O_2$	15,07	1,46	$C_{14}H_2N_4O$	16,34	1,45
$C_{11}H_{22}NO_4$	12,82	1,56	$C_{12}H_{10}N_4O$	14,69	1,21	$C_{13}H_{13}NO$	15,44	1,31	$C_{14}H_4N_3$	16,72	1,31
$C_{11}H_{24}N_3O_2$	13,20	1,41	$C_{12}H_{12}NO_4$	13,41	1,63	$C_{13}H_{15}NO$	15,81	1,17	$C_{14}H_{12}O_2$	15,44	1,71
$C_{11}H_{26}N_2O_2$	13,57	1,25	$C_{12}H_{14}NO_3$	13,79	1,48	$C_{13}H_{22}O_3$	14,53	1,58	$C_{14}H_{14}NO_2$	15,81	1,57
$C_{11}H_{18}NO_4$	12,66	1,54	$C_{12}H_{16}N_2O_2$	14,16	1,33	$C_{13}H_{23}NO_2$	14,91	1,44	$C_{14}H_{16}NO_2$	16,19	1,43
$C_{11}H_{17}N_2O_3$	13,04	1,39	$C_{12}H_{18}N_4$	14,54	1,18	$C_{13}H_{25}NO$	15,28	1,29	$C_{14}H_{18}N_3$	16,56	1,29
$C_{11}H_{19}N_3O_2$	13,41	1,23	$C_{12}H_{20}NO_3$	14,91	1,04	$C_{13}H_{27}NO_3$	15,66	1,15	$C_{14}H_{20}O_2$	15,66	1,54
$C_{11}H_{21}N_4O$	13,79	1,08	$C_{12}H_{22}N_2O_2$	15,27	1,29	$C_{14}H_3NO$	16,33	1,45	$C_{14}H_{30}NO$	16,03	1,40
$C_{12}H_3NO_4$	13,55	1,65	$C_{12}H_{24}N_4$	14,91	1,04	$C_{14}H_5NO_2$	16,70	1,31	$C_{14}H_{32}NO_2$	16,40	1,28
$C_{12}H_5N_2O_3$	13,93	1,50	$C_{12}H_{26}N_4$	14,91	1,04	$C_{14}H_7NO_3$	15,42	1,71	$C_{15}H_2NO_2$	16,70	1,71
$C_{12}H_7N_3O_2$	14,30	1,35	$C_{13}H_2O_4$	14,30	1,75	$C_{14}H_9NO_2$	15,80	1,57	$C_{15}H_4NO_3$	17,08	1,57
$C_{12}H_9N_4O$	14,68	1,20	$C_{13}H_4NO_3$	14,68	1,60	$C_{14}H_{11}NO$	16,17	1,42	$C_{15}H_6NO_2$	17,45	1,43
$C_{12}H_{11}NO_4$	14,68	1,20	$C_{13}H_{10}N_2O_2$	15,05	1,46	$C_{14}H_{13}NO_2$	16,55	1,28	$C_{15}H_8NO_2$	16,54	1,68
$C_{12}H_{13}NO_3$	13,40	1,63	$C_{13}H_{12}N_3O$	15,42	1,31	$C_{14}H_{15}NO$	16,92	1,14	$C_{15}H_{10}NO$	16,92	1,54
$C_{12}H_{15}NO_2$	13,77	1,48	$C_{13}H_{14}NO_3$	15,80	1,17	$C_{14}H_{17}NO_2$	16,17	1,42	$C_{15}H_{12}NO$	17,29	1,41
$C_{12}H_{17}N_2O_2$	14,14	1,33	$C_{13}H_{16}NO_2$	15,80	1,17	$C_{14}H_{19}NO_3$	16,55	1,28	$C_{15}H_{14}NO_2$	16,76	1,52
$C_{12}H_{19}N_3O$	14,52	1,18	$C_{13}H_{18}NO_2$	14,89	1,43	$C_{14}H_{21}NO$	16,92	1,14	$C_{16}H_2O_2$	17,43	1,83
$C_{12}H_{23}N_4$	14,99	1,04	$C_{13}H_{20}N_2O$	15,27	1,29	$C_{14}H_{23}NO$	16,01	1,40	$C_{16}H_4NO$	17,81	1,69
$C_{13}H_2O_4$	14,28	1,75	$C_{13}H_{22}N_3O$	15,64	1,15	$C_{14}H_{25}NO$	16,39	1,26	$C_{16}H_6NO$	18,18	1,55
$C_{13}H_4NO_2$	14,66	1,60	$C_{13}H_{24}N_4$	16,69	1,31	$C_{14}H_{27}NO$	16,69	1,20	$C_{16}H_{10}NO$	17,65	1,66
$C_{13}H_6N_2O_2$	45,03	1,45	$C_{14}H_{10}O_3$	15,41	1,71	$C_{15}H_2NO_2$	17,06	1,57	$C_{16}H_{12}NO$	18,02	1,53
$C_{13}H_{11}N_3O$	15,1	1,31	$C_{14}H_{12}NO_2$	15,78	1,56	$C_{15}H_4NO_3$	17,43	1,43	$C_{16}H_{14}NO$	18,54	1,82
$C_{13}H_{13}N_4$	15,48	1,17	$C_{14}H_{14}N_2O$	16,15	1,42	$C_{15}H_6NO_2$	16,53	1,68	$C_{17}H_2O_2$	18,54	1,82
$C_{13}H_{15}O_3$	14,50	1,58	$C_{14}H_{16}N_3$	16,53	1,28	$C_{15}H_8NO_3$	16,90	1,54	$C_{17}H_4NO$	18,91	1,69
$C_{13}H_{17}NO_2$	14,88	1,43	$C_{14}H_{18}NO_2$	15,62	1,54	$C_{15}H_{11}NO$	17,28	1,40	$C_{17}H_6NO$	18,75	1,66
$C_{13}H_{19}N_2O$	15,25	1,29	$C_{14}H_{20}NO$	16,00	1,40	$C_{15}H_{13}NO_2$	17,64	1,51	$C_{17}H_{12}$	19,64	1,82
$C_{13}H_{23}N_3O$	15,62	1,14	$C_{14}H_{22}NO$	16,37	1,26	$C_{15}H_{15}NO$	17,12	1,38			
$C_{13}H_{25}N_4$	16,67	1,30	$C_{14}H_{24}NO_2$	17,04	1,56	$C_{16}H_3O_2$	17,42	1,82			
$C_{14}HN_2$	16,67	1,30	$C_{14}H_{26}N_2O$	17,42	1,43	$C_{16}H_5NO$	17,79	1,69			
$C_{14}H_4O_3$	15,39	1,70	$C_{14}H_{28}N_3O$	16,51	1,68	$C_{16}H_7NO$	18,17	1,55			
$C_{14}H_6NO_2$	15,76	1,56	$C_{14}H_{30}N_4$	16,89	1,54	$C_{16}H_9NO$	17,63	1,66	229		
$C_{14}H_{11}NO_2$	16,14	1,42	$C_{15}H_{16}NO$	17,26	1,40	$C_{16}H_{11}NO_2$	18,01	1,53	$C_{10}H_{17}N_2O_4$	12,00	1,46
$C_{14}H_{13}N_2$	16,51	1,28	$C_{15}H_{18}NO_2$	16,73	1,51	$C_{16}H_{13}NO_3$	18,52	1,82	$C_{10}H_{19}N_3O_3$	12,37	1,31
$C_{14}H_{15}O_2$	15,61	1,54	$C_{15}H_{20}NO$	17,10	1,37	$C_{16}H_{15}NO_4$	18,90	1,69	$C_{10}H_{21}N_4O_2$	12,75	1,15
$C_{14}H_{17}NO$	15,98	1,39	$C_{15}H_{22}N_2$	17,40	1,82	$C_{16}H_{17}NO$	18,74	1,66	$C_{11}H_{23}NO_4$	12,89	1,57
$C_{14}H_{19}N_2$	16,36	1,25	$C_{15}H_{24}NO$	17,77	1,69	$C_{16}H_{19}NO_2$	19,63	1,82	$C_{11}H_{25}NO_3$	13,26	1,41
$C_{14}H_{21}NO_2$	17,03	1,56	$C_{15}H_{26}N_3O$	18,15	1,55			$C_{11}H_{27}N_2O_2$	13,64	1,26	
$C_{14}H_{23}N_3O$	17,40	1,42	$C_{15}H_{28}NO$	17,62	1,66			$C_{11}H_{29}NO_4$	12,73	1,55	
$C_{14}H_{25}NO$	16,50	1,67	$C_{16}H_{18}NO$	17,99	1,52			$C_{11}H_{31}NO_3$	13,10	1,39	
$C_{15}H_{13}NO$	16,87	1,54	$C_{16}H_{20}N$	17,99	1,52			$C_{11}H_{33}NO_2$	13,48	1,24	
$C_{15}H_{15}N_2$	17,24	1,40	$C_{16}H_{24}$	17,83	1,50			$C_{11}H_{35}NO_4$	13,85	1,09	
$C_{15}H_{17}NO$	16,71	1,51	$C_{17}H_2O$	18,51	1,81			$C_{12}H_7NO_4$	13,62	1,66	
$C_{15}H_{19}N$	17,09	1,37	$C_{17}H_8N$	18,88	1,68			$C_{12}H_9NO_3$	13,99	1,51	
$C_{15}H_{21}NO$	17,38	1,52	$C_{17}H_{12}$	18,72	1,65						

	<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14,37	1,36	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub>	14,97	1,05	C <sub>14</sub> HNO <sub>3</sub>	15,64	1,74	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	17,14	1,58
C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O	14,74	1,21	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	15,65	1,35	C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,02	1,60	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub>	17,51	1,44
C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub>	13,46	1,64	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	14,36	1,76	C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	16,39	1,46	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	16,61	1,69
C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	13,83	1,49	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub>	14,74	1,61	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	16,77	1,72	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> NO	16,98	1,55
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	14,21	1,34	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,11	1,47	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	15,49	1,72	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	17,36	1,42
C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O	14,58	1,19	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O	15,49	1,32	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	15,86	1,08	C <sub>16</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17,50	1,84
C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub>	14,96	1,05	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	15,86	1,18	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	16,23	1,44	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> NO	17,87	1,70
C <sub>13</sub> HN <sub>2</sub> O	15,63	1,34	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	14,58	1,59	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	16,61	1,30	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	18,25	1,57
C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14,35	1,76	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	14,96	1,44	C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	16,37	1,85	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O	17,71	1,62
C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O	14,72	1,61	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O	15,33	1,30	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	16,75	1,72	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N	18,09	1,54
C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,10	1,46	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,00	1,60	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	17,12	1,58	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> O	18,60	1,83
C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	15,47	1,32	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	16,38	1,46	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	17,50	1,44	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N	18,98	1,70
C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub>	15,85	1,18	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	16,75	1,32	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	16,59	1,69	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub>	18,82	1,67
C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub>	14,57	1,59	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	15,47	1,72	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> NO	16,97	1,55	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> N	19,86	1,87
C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>2</sub>	14,94	1,44	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,84	1,57	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub>	17,34	1,41	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub>	19,71	1,84
C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O	15,31	1,30	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	16,22	1,43	C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	17,48	1,84	C <sub>19</sub> H <sub>4</sub>	20,60	2,01
C <sub>13</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub>	15,69	1,15	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub>	16,59	1,29	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO	17,85	1,70			
C <sub>14</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,99	1,60	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	15,69	1,55	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	18,23	1,57			
C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O	16,36	1,45	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,36	1,85	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> O	17,70	1,67	233		
C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	16,73	1,32	C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	16,73	1,71	C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N	18,07	1,54	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,06	1,47
C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3</sub>	15,45	1,57	C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O	17,11	1,57	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> O	18,59	1,83	C <sub>10</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O	12,44	1,31
C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	15,83	1,71	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	17,48	1,44	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N	18,96	1,70	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,81	1,16
C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	16,20	1,43	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	16,58	1,69	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub>	18,80	1,67	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O	12,95	1,57
C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub>	16,58	1,29	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> NO	16,95	1,55	C <sub>18</sub> HN	19,85	1,86	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,32	1,42
C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub>	15,67	1,55	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub>	17,32	1,41	C <sub>18</sub> HN <sub>2</sub>	19,69	1,83	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O	13,70	1,27
C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO	16,05	1,41	C <sub>16</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	17,46	1,83	C <sub>19</sub> H <sub>15</sub>	20,58	2,01	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>4</sub>	12,79	1,58
C <sub>15</sub> HO <sub>3</sub>	16,34	1,85	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> NO	17,84	1,70				C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,17	1,40
C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	16,72	1,71	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	18,21	1,56				C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	13,54	1,25
C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	17,09	1,57	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O	17,68	1,67				C <sub>12</sub> HN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	14,59	1,39
C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	17,47	1,44	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N	18,06	1,54				C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>	13,68	1,67
C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	16,56	1,68	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O	18,57	1,83				C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,06	1,52
C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> NO	16,93	1,55	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N	18,94	1,69				C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14,43	1,37
C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub>	17,31	1,41	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub>	18,79	1,67				C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O	14,80	1,22
C <sub>16</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	17,45	1,83	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	19,68	1,83				C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub>	13,52	1,65
C <sub>16</sub> H <sub>5</sub> NO	17,82	1,69	C <sub>19</sub> H <sub>2</sub>	20,56	2,00				C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	13,90	1,50
C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	18,20	1,56							C <sub>13</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,94	1,64
C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O	17,67	1,67							C <sub>13</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	15,32	1,50
C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N	18,04	1,53							C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O	15,69	1,35
C <sub>17</sub> H <sub>3</sub> O	18,55	1,82							C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	14,41	1,76
C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N	18,93	1,69							C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	14,79	1,62
C <sub>17</sub> H <sub>25</sub>	18,77	1,66							C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,16	1,47
C <sub>18</sub> H <sub>13</sub>	19,66	1,83							C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	15,54	1,33
C <sub>19</sub> H	20,55	2,00							C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub>	15,91	1,19
									C <sub>14</sub> HO <sub>4</sub>	15,30	1,89
									C <sub>14</sub> HN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	15,68	1,75
									C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,05	1,61
									C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	16,42	1,47
									C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	16,80	1,33
									C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	15,52	1,72
									C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,89	1,58
									C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O	16,27	1,44
									C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	16,64	1,30
									C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> O	16,41	1,86
									C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	16,78	1,72
									C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	17,16	1,58
									C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	17,53	1,45
									C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	16,62	1,70
									C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> NO	17,00	1,56
									C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub>	17,37	1,42
									C <sub>16</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	17,51	1,84
									C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> NO	17,89	1,71
									C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub>	18,26	1,57
									C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> O	17,73	1,68
									C <sub>16</sub> H <sub>27</sub> N	18,10	1,54

	<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>		<u>M + 1</u>	<u>M + 2</u>
C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub>	19,15	1,73	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,47	1,32	C <sub>13</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,99	1,65	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O	16,49	1,48
C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O	18,62	1,83	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12,98	1,58	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	15,37	1,50	C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub>	16,86	1,24
C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> N	18,99	1,70	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O	13,36	1,43	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	15,74	1,36	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub>	15,58	1,73
C <sub>17</sub> H <sub>29</sub>	18,83	1,67	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	13,73	1,28	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	14,46	1,77	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O	15,96	1,59
C <sub>17</sub> H <sub>10</sub>	19,51	2,00	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>4</sub> O	12,82	1,56	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>4</sub>	14,84	1,63	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub> O	16,33	1,45
C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N	19,88	1,87	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	14,25	1,54	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,21	1,48	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub>	16,71	1,31
C <sub>18</sub> H <sub>17</sub>	19,72	1,84	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O	14,62	1,40	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	15,58	1,34	C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	17,75	1,49
C <sub>19</sub> H <sub>5</sub>	20,61	2,01	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O	13,71	1,67	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	15,96	1,19	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>	16,47	1,87
			C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,09	1,52	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	15,35	1,90	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	16,85	1,73
234			C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	14,46	1,37	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>3</sub>	15,72	1,76	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O	17,22	1,59
C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,08	1,47	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O	14,84	1,23	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,10	1,61	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub>	17,59	1,46
C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12,45	1,32	C <sub>13</sub> HNO <sub>4</sub>	14,60	1,79	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O	16,47	1,47	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub>	16,69	1,71
C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O	12,83	1,16	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,98	1,65	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>	16,85	1,33	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> NO	17,06	1,57
C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,97	1,58	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	15,35	1,50	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	15,57	1,73	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O	17,44	1,43
C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O	13,34	1,42	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	15,73	1,36	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>2</sub>	15,94	1,59	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O	18,11	1,75
C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O	13,72	1,27	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	14,44	1,77	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	16,31	1,45	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	18,48	1,61
C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub>	12,81	1,56	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub>	14,82	1,62	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub>	16,69	1,31	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	17,58	1,85
C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,18	1,40	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	15,19	1,48	C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	16,45	1,87	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO	17,95	1,72
C <sub>18</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	14,60	1,39	C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	15,57	1,33	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub>	16,83	1,73	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub>	18,33	1,58
C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O	13,70	1,87	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub>	15,94	1,19	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	17,20	1,59	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O	17,79	1,69
C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,07	1,52	C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15,33	1,90	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub>	17,58	1,46	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N	18,17	1,66
C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O	14,45	1,37	C <sub>14</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	15,71	1,75	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	16,67	1,70	C <sub>17</sub> HO <sub>2</sub>	18,46	2,01
C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	14,82	1,23	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	16,08	1,61	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> NO	17,05	1,56	C <sub>17</sub> H <sub>3</sub> NO	18,84	1,88
C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O	13,54	1,65	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O	16,46	1,47	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub>	17,42	1,43	C <sub>17</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	19,21	1,75
C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,96	1,64	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub>	16,83	1,33	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	18,47	1,61	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> O	18,68	1,85
C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O	15,33	1,50	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> O	15,55	1,73	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	17,56	1,85	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N	19,06	1,72
C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	15,71	1,36	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	15,92	1,59	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> NO	17,93	1,71	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub>	18,90	1,69
C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	14,43	1,77	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O	16,30	1,45	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	18,31	1,58	C <sub>18</sub> H <sub>7</sub> O	19,57	2,01
C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub>	14,80	1,62	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub>	16,67	1,31	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> NO	17,73	1,69	C <sub>18</sub> H <sub>9</sub> N	19,94	1,88
C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	15,18	1,48	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>	16,44	1,86	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	18,15	1,55	C <sub>19</sub> H <sub>21</sub>	19,79	1,85
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O	15,55	1,33	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	16,81	1,73	C <sub>17</sub> H <sub>2</sub> NO	18,82	1,87	C <sub>19</sub> H <sub>9</sub>	20,68	2,03
C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	15,93	1,19	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O	17,19	1,59	C <sub>17</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	19,20	1,74			
C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15,32	1,89	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	17,56	1,44	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O	18,67	1,84	239		
C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	15,69	1,75	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	16,66	1,70	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> NO	19,04	1,71	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,03	1,59
C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O	16,07	1,61	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO	17,03	1,56	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub>	18,88	1,68	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O	13,40	1,43
C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O	16,44	1,47	C <sub>15</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub>	17,40	1,43	C <sub>18</sub> H <sub>4</sub> O	19,55	2,01	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	13,78	1,28
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	16,81	1,33	C <sub>16</sub> H <sub>3</sub> N	18,45	1,63	C <sub>18</sub> H <sub>6</sub> N	19,93	1,88	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O	13,92	1,70
C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O	15,53	1,73	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> O	17,54	1,85	C <sub>18</sub> H <sub>10</sub>	19,77	1,85	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O	14,29	1,55
C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO	15,91	1,58	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> NO	17,92	1,71	C <sub>19</sub> H <sub>8</sub>	20,66	2,02	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	14,67	1,40
C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	16,28	1,44	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub>	18,29	1,58				C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> NO	14,76	1,68
C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub>	16,66	1,30	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O	17,76	1,68	237			C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub>	14,14	1,53
C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	16,42	1,86	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N	18,14	1,55	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,01	1,58	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,51	1,38
C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	16,80	1,72	C <sub>17</sub> HNO	18,81	1,87	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	13,39	1,43	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O	14,88	1,24
C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	17,17	1,59	C <sub>17</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub>	19,18	1,74	C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O	13,76	1,28	C <sub>13</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>4</sub>	14,65	1,80
C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	17,55	1,45	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O	18,65	1,84	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O	13,90	1,70	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	15,02	1,65
C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	16,64	1,70	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO	19,02	1,71	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O	19,28	1,55	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>3</sub> O	15,40	1,51
C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	16,64	1,70	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> O	18,62	1,81	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O	14,65	1,40	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	15,77	1,37
C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> NO	17,01	1,56	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub>	18,87	1,68	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub>	13,75	1,68	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	14,49	1,78
C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>	17,39	1,42	C <sub>18</sub> H <sub>3</sub> O	19,54	2,00	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	14,12	1,53	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> NO	14,87	1,63
C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O	17,53	1,84	C <sub>18</sub> H <sub>3</sub> N	19,91	1,88	C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	14,49	1,38	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	15,24	1,49
C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> NO	17,90	1,71	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub>	19,76	1,85	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub> O	14,87	1,23	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> O	15,62	1,34
C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	18,28	1,58	C <sub>19</sub> H <sub>7</sub>	20,64	2,02	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	14,63	1,80	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub>	15,99	1,20
C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> O	17,75	1,68	236			C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	15,01	1,65	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	15,38	1,90
C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N	18,12	1,55	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	12,11	1,48	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	15,38	1,51	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> NO	15,76	1,76
C <sub>17</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	19,17	1,74	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	13,00	1,58	C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	15,76	1,36	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	16,13	1,62
C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O	18,63	1,84	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O	13,37	1,43	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O	15,14	1,77	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O	16,50	1,48
C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N	19,01	1,71	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	13,75	1,28	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O	14,48	1,77	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	16,88	1,34
C <sub>17</sub> H <sub>30</sub>	18,85	1,68	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	14,26	1,55	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> NO	14,85	1,63	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> O	15,60	1,74
C <sub>18</sub> H <sub>2</sub> O	19,52	2,00	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	14,64	1,40	C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O	15,60	1,34	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> NO	15,97	1,59
C <sub>18</sub> H <sub>10</sub> N	19,90	1,87	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	14,73	1,67	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> N <sub>4</sub>	15,97	1,20	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O	16,35	1,45
C <sub>18</sub> H <sub>18</sub>	19,74	1,84	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> NO	14,10	1,52	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	14,48	1,38	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub>	16,72	1,31
C <sub>19</sub> H <sub>8</sub>	20,63	2,02	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	14,85	1,23	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> NO	15,74	1,76	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> N <sub>4</sub>	17,77	1,49
235			C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> NO	14,62	1,79	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O					

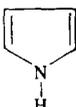
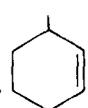
	$M+1$	$M+2$		$M+1$	$M+2$		$M+1$	$M+2$		$M+1$	$M+2$
$C_{15}H_{12}NO_2$	16,86	1,73	$C_{16}H_3N_2O$	18,14	1,75	$C_{16}H_{34}N$	18,22	1,56	$C_{17}H_{21}O$	18,75	1,86
$C_{15}H_{14}N_2O$	17,24	1,60	$C_{16}H_5N_3$	18,51	1,62	$C_{17}H_4O_2$	18,51	2,02	$C_{17}H_{23}N$	19,12	1,73
$C_{15}H_{16}N_3$	17,61	1,46	$C_{16}H_{15}O_2$	17,61	1,86	$C_{17}H_6NO$	18,89	1,88	$C_{16}H_4O$	19,63	2,02
$C_{15}H_{26}O_2$	16,70	1,71	$C_{16}H_{17}NO$	17,98	1,72	$C_{17}H_8N_2$	19,26	1,75	$C_{18}H_{11}N$	20,01	1,90
$C_{15}H_{18}NO$	17,08	1,57	$C_{16}H_{19}N_2$	18,36	1,59	$C_{17}H_{10}O$	18,73	1,86	$C_{18}H_{15}$	19,85	1,87
$C_{15}H_{30}N_2$	17,45	1,43	$C_{16}H_{31}O$	17,83	1,70	$C_{17}H_{22}N$	19,10	1,72	$C_{19}H_{13}$	20,74	2,04
$C_{16}H_2N_2O$	18,12	1,75	$C_{16}H_{33}N$	18,20	1,56	$C_{17}H_{36}$	18,95	1,70	$C_{20}H$	21,63	2,22
$C_{16}H_4N_3$	18,50	1,62	$C_{17}H_3O_2$	18,50	2,01	$C_{18}H_{10}$	19,62	2,02			
$C_{16}H_{14}O_2$	17,59	1,85	$C_{17}H_4NO$	18,87	1,88	$C_{18}H_{20}$	19,99	1,89			
$C_{16}H_{16}NO$	17,97	1,72	$C_{17}H_7N_2$	19,25	1,75	$C_{18}H_{24}$	19,84	1,86	242		
$C_{16}H_{18}N_2$	18,34	1,59	$C_{17}H_{19}O$	18,71	1,85	$C_{19}H_{12}$	20,72	2,04	$C_{11}H_{18}N_2O_2$	13,09	1,59
$C_{16}H_{30}O$	17,81	1,69	$C_{17}H_{21}N$	19,09	1,72				$C_{11}H_{20}N_3O$	13,47	1,44
$C_{16}H_{32}N$	18,18	1,56	$C_{17}H_{25}$	18,93	1,69	241			$C_{11}H_{22}N_4O_2$	13,84	1,29
$C_{17}H_4O_2$	18,48	2,01	$C_{18}H_7O$	19,60	2,02	$C_{11}H_{17}N_2O_4$	13,08	1,59	$C_{12}H_6N_2O_4$	13,98	1,71
$C_{17}H_4NO$	18,86	1,88	$C_{18}H_{10}N$	19,98	1,89	$C_{11}H_{19}N_3O_3$	13,45	1,44	$C_{12}H_8N_3O_3$	14,36	1,56
$C_{17}H_6N_2$	19,23	1,75	$C_{18}H_{23}$	19,82	1,86	$C_{11}H_{21}N_4O_2$	13,83	1,29	$C_{12}H_{10}N_4O_4$	14,73	1,41
$C_{17}H_{10}O$	18,70	1,85	$C_{19}H_{11}$	20,71	2,03	$C_{12}H_{15}N_2O_4$	13,97	1,71	$C_{12}H_{20}NO_4$	13,83	1,69
$C_{17}H_{20}N$	19,07	1,72			$C_{12}H_{17}N_3O_3$	14,34	1,56	$C_{12}H_{22}N_3O_3$	14,20	1,54	
$C_{17}H_{34}$	18,91	1,69	240		$C_{12}H_{19}N_4O_2$	14,72	1,41	$C_{12}H_{24}N_3O_2$	14,57	1,39	
$C_{18}H_4O$	19,59	2,01	$C_{11}H_{16}N_2O_4$	13,06	1,59	$C_{12}H_{19}NO_4$	13,81	1,68	$C_{12}H_{26}N_4O$	14,95	1,24
$C_{18}H_6N$	19,96	1,89	$C_{11}H_{18}N_3O_3$	13,44	1,44	$C_{12}H_{21}N_2O_3$	14,18	1,54	$C_{13}H_8NO_4$	14,71	1,81
$C_{18}H_{22}$	19,80	1,86	$C_{11}H_{20}N_4O_2$	13,81	1,29	$C_{12}H_{23}N_3O_2$	14,56	1,39	$C_{13}H_{10}N_3O_3$	15,09	1,66
$C_{19}H_{10}$	20,69	2,03	$C_{12}H_4N_2O_4$	13,95	1,70	$C_{12}H_{25}N_4O$	14,93	1,24	$C_{13}H_{12}N_3O_2$	15,46	1,52
			$C_{12}H_6N_3O_3$	14,33	1,56	$C_{13}H_7NO_4$	14,70	1,81	$C_{13}H_{14}N_4O$	15,84	1,38
239			$C_{12}H_8N_4O_2$	14,70	1,41	$C_{13}H_9N_2O_3$	15,07	1,66	$C_{13}H_{12}O_4$	14,56	1,79
$C_{11}H_{15}N_2O_3$	13,05	1,59	$C_{12}H_{10}NO_4$	13,79	1,68	$C_{13}H_{11}N_3O_3$	15,45	1,52	$C_{13}H_{24}NO_3$	14,93	1,64
$C_{11}H_{17}N_3O_2$	13,42	1,44	$C_{12}H_{20}N_3O_3$	14,17	1,53	$C_{13}H_{13}NO$	15,82	1,37	$C_{13}H_{26}N_3O_2$	15,31	1,49
$C_{11}H_{19}N_4O_2$	13,80	1,29	$C_{12}H_{22}N_4O_2$	14,54	1,39	$C_{13}H_{21}O_4$	14,54	1,78	$C_{13}H_{28}N_3O$	15,68	1,35
$C_{12}H_3N_2O_3$	13,93	1,70	$C_{12}H_{24}NO_4$	14,92	1,24	$C_{13}H_{23}NO_3$	14,92	1,64	$C_{14}H_{30}N_4$	16,05	1,21
$C_{12}H_5N_3O_2$	14,31	1,55	$C_{13}H_6NO_4$	14,68	1,80	$C_{13}H_{25}N_2O_2$	15,29	1,49	$C_{14}H_2N_4O$	16,73	1,51
$C_{12}H_7N_4O_2$	14,68	1,41	$C_{13}H_8N_2O_3$	15,06	1,66	$C_{13}H_{27}N_3O$	15,66	1,35	$C_{14}H_{10}O_4$	15,45	1,91
$C_{12}H_{17}NO_4$	13,78	1,68	$C_{13}H_{10}N_3O_2$	15,43	1,51	$C_{13}H_{29}N_4$	16,04	1,21	$C_{14}H_{12}NO_3$	15,82	1,77
$C_{12}H_{19}N_2O_3$	14,15	1,53	$C_{13}H_{12}NO_4$	15,81	1,37	$C_{14}HN_4O$	16,71	1,51	$C_{14}H_{14}N_2O_2$	16,19	1,63
$C_{12}H_{21}N_3O_2$	14,53	1,38	$C_{13}H_{20}O_4$	14,52	1,78	$C_{14}H_6NO_3$	15,43	1,91	$C_{14}H_{16}NO_2$	16,57	1,49
$C_{12}H_{23}N_4O$	14,90	1,24	$C_{13}H_{22}NO_3$	14,90	1,63	$C_{14}H_{11}NO_3$	15,80	1,77	$C_{14}H_{18}N_4$	16,94	1,35
$C_{13}H_3NO_4$	14,67	1,80	$C_{13}H_{24}N_2O_2$	15,27	1,49	$C_{14}H_{15}N_2O_2$	16,18	1,63	$C_{14}H_{26}O_3$	15,66	1,75
$C_{13}H_5N_3O_2$	15,04	1,66	$C_{13}H_{26}N_3O$	15,65	1,35	$C_{14}H_{17}N_4$	16,93	1,35	$C_{14}H_{28}NO_2$	16,04	1,60
$C_{13}H_7N_4O_2$	15,41	1,51	$C_{13}H_{28}N_4$	16,02	1,20	$C_{14}H_{25}O_3$	15,65	1,74	$C_{14}H_{30}N_3O$	16,41	1,46
$C_{13}H_{11}N_4O$	15,79	1,37	$C_{14}H_8O_4$	15,41	1,91	$C_{14}H_{27}NO_2$	16,02	1,60	$C_{14}H_{32}N_2O_2$	16,79	1,32
$C_{13}H_{19}O_4$	14,51	1,78	$C_{14}H_{10}NO_3$	15,79	1,77	$C_{14}H_{29}N_2O$	16,39	1,46	$C_{15}H_4N_4O$	17,46	1,63
$C_{13}H_{21}NO_2$	14,88	1,63	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	16,16	1,62	$C_{14}H_{31}N_3$	16,77	1,32	$C_{15}H_6NO_3$	17,83	1,50
$C_{13}H_{23}N_2O_2$	15,26	1,49	$C_{14}H_{16}N_3O$	16,54	1,48	$C_{15}HN_2O_2$	17,07	1,77	$C_{15}H_{14}O_3$	16,55	1,88
$C_{13}H_{25}N_3O$	15,63	1,34	$C_{14}H_{18}N_4$	16,91	1,35	$C_{15}H_3NO_2$	17,44	1,63	$C_{15}H_{16}NO_2$	16,93	1,74
$C_{13}H_{27}N_4O$	16,01	1,20	$C_{14}H_{20}O_3$	15,63	1,74	$C_{15}H_5N_4$	17,82	1,50	$C_{15}H_{18}NO$	17,30	1,61
$C_{14}H_4O_4$	15,40	1,91	$C_{14}H_{22}NO_2$	16,00	1,60	$C_{15}H_{13}O_3$	16,53	1,88	$C_{15}H_{20}N_3$	17,67	1,47
$C_{14}H_6NO_3$	15,77	1,76	$C_{14}H_{24}N_2O$	16,38	1,46	$C_{15}H_{15}NO_2$	16,91	1,74	$C_{15}H_{30}O_2$	16,77	1,72
$C_{14}H_{11}N_2O_2$	16,15	1,62	$C_{14}H_{30}N_3$	16,75	1,32	$C_{15}H_{17}N_2O$	17,28	1,60	$C_{15}H_{32}NO$	17,14	1,58
$C_{14}H_{13}N_3O$	16,52	1,48	$C_{15}H_2N_3O_2$	17,42	1,63	$C_{15}H_{19}N_3$	17,66	1,47	$C_{15}H_{34}N_2$	17,52	1,45
$C_{14}H_{15}N_4$	16,89	1,34	$C_{15}H_4N_4$	17,80	1,49	$C_{15}H_{25}O_2$	16,75	1,72	$C_{16}H_2O_3$	17,44	2,03
$C_{14}H_{23}O_2$	15,61	1,74	$C_{15}H_{12}O_3$	16,52	1,88	$C_{15}H_{31}NO$	17,13	1,58	$C_{16}H_4NO_2$	17,81	1,89
$C_{14}H_{25}NO_2$	15,99	1,60	$C_{15}H_{16}NO_2$	16,89	1,74	$C_{15}H_{33}NO_2$	17,50	1,44	$C_{16}H_6N_2O$	18,19	1,76
$C_{14}H_{27}N_2O$	16,36	1,46	$C_{15}H_{18}N_2O$	17,27	1,60	$C_{16}HO_3$	17,42	2,03	$C_{16}H_8N_3$	18,56	1,63
$C_{14}H_{29}N_3$	16,74	1,32	$C_{15}H_{18}N_3$	17,64	1,47	$C_{16}H_2NO_2$	17,80	1,89	$C_{16}H_{10}O_2$	17,66	1,87
$C_{15}HN_3O$	17,41	1,63	$C_{15}H_2O_3$	16,74	1,71	$C_{16}H_4NO_2$	18,17	1,76	$C_{16}H_{20}NO$	18,03	1,73
$C_{15}H_3N_4$	17,78	1,49	$C_{15}H_{30}NO$	17,11	1,58	$C_{16}H_6N_3O$	18,55	1,62	$C_{16}H_{22}N_2$	18,41	1,60
$C_{15}H_{11}O_3$	16,50	1,88	$C_{15}H_{32}N_2$	17,48	1,44	$C_{16}H_{17}O_2$	17,64	1,86	$C_{16}H_{34}O$	17,87	1,70
$C_{15}H_{13}NO_2$	16,88	1,74	$C_{16}H_7NO_2$	17,78	1,89	$C_{16}H_{19}NO$	18,01	1,73	$C_{17}H_5O_7$	18,54	2,02
$C_{15}H_{15}N_2O$	17,25	1,60	$C_{16}H_4N_2O$	18,16	1,75	$C_{16}H_{21}N_2$	18,39	1,60	$C_{17}H_8NO$	18,92	1,89
$C_{15}H_{17}N_3$	17,63	1,46	$C_{16}H_6N_3$	18,53	1,62	$C_{16}H_{35}O$	17,86	1,70	$C_{17}H_{10}N_2$	19,29	1,76
$C_{15}H_{27}O_2$	16,72	1,71	$C_{16}H_{16}O_4$	17,62	1,86	$C_{16}H_{35}N$	18,23	1,57	$C_{17}H_{22}O$	18,76	1,86
$C_{16}H_{28}NO$	17,09	1,57	$C_{16}H_{18}NO$	18,00	1,73	$C_{17}H_5O_2$	18,53	2,02	$C_{17}H_{24}N$	19,14	1,72
$C_{15}H_{31}N_2$	17,47	1,44	$C_{16}H_{20}N_2$	18,37	1,59	$C_{17}H_{13}NO$	18,90	1,89	$C_{18}H_{10}O$	19,65	2,03
$C_{16}HNO_2$	17,77	1,88	$C_{16}H_{32}O$	17,84	1,70	$C_{17}H_6N_2$	19,28	1,76	$C_{18}H_{12}N$	20,02	1,96

	<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2		<i>M</i> + 1	<i>M</i> + 2
<b>C<sub>10</sub>H<sub>26</sub></b>	19,87	1,87	244			C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	14,41	1,57	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14,64	1,40
<b>C<sub>10</sub>H<sub>14</sub></b>	20,76	2,04	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,13	1,60	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	14,78	1,42	C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O	15,01	1,25
<b>C<sub>20</sub>H<sub>2</sub></b>	21,64	2,23	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	13,50	1,45	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O	13,87	1,69	C <sub>13</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,68	1,55
			C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	13,88	1,30	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	14,25	1,54	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O	14,78	1,82
			C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	14,01	1,71	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14,62	1,40	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	15,15	1,67
<b>243</b>			C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	14,39	1,56	C <sub>12</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O	15,00	1,25	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	15,53	1,53
C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	13,11	1,60	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	14,76	1,42	C <sub>13</sub> HN <sub>4</sub> O	15,67	1,55	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O	15,90	1,39
C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	13,48	1,44	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O	13,86	1,69	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O	14,76	1,81	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	14,62	1,79
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	13,86	1,29	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,23	1,54	C <sub>13</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	15,14	1,67	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O	15,00	1,65
C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14,00	1,71	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14,61	1,40	G <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	15,51	1,53	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,37	1,50
C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	14,37	1,56	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O	14,98	1,25	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> O	15,89	1,38	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,04	1,80
C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	14,75	1,42	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	14,75	1,81	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>4</sub>	14,60	1,79	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	16,42	1,85
C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	13,84	1,69	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,12	1,67	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	14,98	1,65	C <sub>14</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	16,79	1,53
C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,22	1,54	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	15,49	1,52	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N <sub>2</sub> O	15,35	1,50	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	15,51	1,92
C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14,59	1,39	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	15,87	1,38	C <sub>13</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O	15,73	1,36	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub>	15,88	1,78
C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N <sub>1</sub> O	14,96	1,25	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	14,59	1,79	C <sub>14</sub> HN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,03	1,80	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,26	1,64
C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O	14,73	1,81	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N <sub>3</sub> O	14,96	1,64	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O	16,40	1,66	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O	16,63	1,50
C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	15,10	1,66	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,34	1,50	C <sub>14</sub> H <sub>25</sub> N <sub>4</sub> O	16,77	1,52	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	17,01	1,36
C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	15,48	1,52	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O	15,71	1,36	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub>	15,49	1,92	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub>	15,73	1,76
C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> O	15,85	1,38	C <sub>13</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O	16,09	1,21	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	15,87	1,78	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	16,40	2,06
C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub>	14,57	1,79	C <sub>14</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,38	1,66	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,24	1,64	C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	16,77	1,92
C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>3</sub>	14,95	1,64	C <sub>14</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O	16,76	1,52	C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	16,62	1,50	C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	17,15	1,78
C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15,32	1,50	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	15,48	1,92	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> N <sub>4</sub>	16,99	1,36	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O	17,52	1,65
C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O	15,70	1,35	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>3</sub>	15,85	1,78	C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub>	15,71	1,75	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	17,90	1,51
C <sub>13</sub> H <sub>31</sub> N <sub>4</sub>	16,07	1,21	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,23	1,63	C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub>	16,08	1,61	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	16,61	1,89
C <sub>14</sub> HN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	16,37	1,66	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O	16,60	1,49	C <sub>15</sub> HO <sub>4</sub>	16,38	2,06	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>2</sub>	16,99	1,76
C <sub>14</sub> H <sub>3</sub> N <sub>4</sub> O	16,74	1,52	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O	16,97	1,36	C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	16,76	1,92	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	17,36	1,62
C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	15,46	1,92	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> N <sub>5</sub> O	15,69	1,75	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17,13	1,78	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub>	17,74	1,48
C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>3</sub>	15,84	1,77	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> NO <sub>2</sub>	16,07	1,61	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O	17,50	1,64	C <sub>16</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	17,50	2,04
C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,21	1,63	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O	16,44	1,47	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> N <sub>4</sub> O	17,88	1,51	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub>	17,88	1,90
C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O	16,58	1,49	C <sub>15</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	16,74	1,91	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	16,60	1,89	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	18,25	1,77
C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub>	16,96	1,35	C <sub>15</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17,11	1,78	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	16,97	1,75	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub>	18,63	1,64
C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub>	15,68	1,75	C <sub>15</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O	17,49	1,64	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O	17,35	1,62	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	17,72	1,88
C <sub>14</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub>	16,05	1,61	C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub>	17,86	1,50	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O	17,72	1,48	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O	18,09	1,74
C <sub>14</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> O	16,43	1,47	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	16,58	1,89	C <sub>16</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	17,49	2,04	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub>	18,47	1,61
C <sub>14</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> O	16,80	1,33	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub>	16,96	1,75	C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	17,86	1,90	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	18,61	2,03
C <sub>15</sub> HN <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	16,72	1,91	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O	17,33	1,61	C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	18,24	1,77	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> NO	18,98	1,90
C <sub>15</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	17,10	1,77	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O	17,71	1,48	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O	18,61	1,64	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	19,36	1,77
C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O	17,47	1,64	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	16,80	1,72	C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub>	17,70	1,87	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O	18,93	1,87
C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> N <sub>4</sub>	17,85	1,50	C <sub>16</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	17,47	2,03	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> NO	18,08	1,74	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> N	19,20	1,74
C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> O <sub>3</sub>	16,57	1,89	C <sub>16</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	17,85	1,90	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N <sub>2</sub>	18,45	1,61	C <sub>18</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	20,25	1,94
C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	16,94	1,75	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O	18,22	1,77	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	18,59	2,03	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> O	19,71	2,04
C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> N <sub>2</sub> O	17,32	1,61	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	18,59	1,63	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> NO	18,97	1,90	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N	20,09	1,91
C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub>	17,69	1,47	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> NO	17,69	1,87	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub>	19,34	1,77	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub>	19,93	1,88
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> O <sub>2</sub>	16,78	1,72	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> NO	18,06	1,74	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O	18,81	1,87	C <sub>19</sub> H <sub>2</sub> O	20,60	2,21
C <sub>15</sub> H <sub>33</sub> NO	17,16	1,58	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub>	18,44	1,60	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> N	19,18	1,74	C <sub>19</sub> H <sub>4</sub> N	20,98	2,09
C <sub>16</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	17,46	2,03	C <sub>17</sub> H <sub>4</sub> NO	18,58	2,03	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O	20,23	1,94	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub>	20,82	2,06
C <sub>16</sub> H <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	17,83	1,90	C <sub>17</sub> H <sub>10</sub> NO	18,95	1,90	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> O	19,70	2,04	C <sub>20</sub> H <sub>6</sub>	21,71	2,24
C <sub>16</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O	18,20	1,76	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	19,33	1,77	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> N	20,07	1,91			
C <sub>16</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub>	18,58	1,63	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O	18,79	1,87	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub>	19,92	1,88			
C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	17,67	1,87	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> N	19,17	1,74	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub>	20,80	2,05	<b>247</b>		
C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> NO	18,05	1,73	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O	19,68	2,03	C <sub>19</sub> HO	20,59	2,21	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,17	1,60
C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> N <sub>2</sub>	18,42	1,60	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> N	20,06	1,91	C <sub>19</sub> H <sub>3</sub> N	20,96	2,09	C <sub>11</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	13,55	1,45
C <sub>17</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	18,56	2,02	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	19,90	1,87	C <sub>20</sub> H <sub>11</sub>	21,69	2,24	C <sub>11</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	13,92	1,30
C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> NO	18,94	1,89	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O	19,90	2,08				C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	14,06	1,72
C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub>	19,31	1,76	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> N	20,95	2,08				C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	14,44	1,57
C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O	18,78	1,86	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub>	20,79	2,05	<b>246</b>			C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	14,81	1,42
C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> N	19,15	1,73	C <sub>20</sub> H <sub>4</sub>	21,68	2,23	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,16	1,60	C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	13,91	1,70
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> O	19,67	2,03							C <sub>12</sub> H <sub>19</sub> N <sub>4</sub> O	13,91	1,70
C <sub>18</sub> H <sub>13</sub> N	20,04	1,90	<b>245</b>						C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	14,28	1,55
C <sub>18</sub> H <sub>27</sub>	19,88	1,87	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	13,14	1,60	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O	14,05	1,72	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	14,65	1,40
C <sub>19</sub> HN	20,93	2,08	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	13,52	1,45						



m/e

Ионы

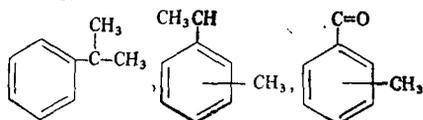
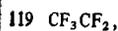
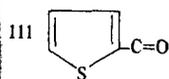
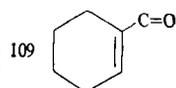
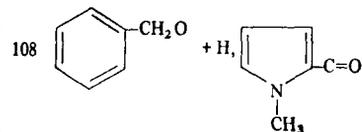
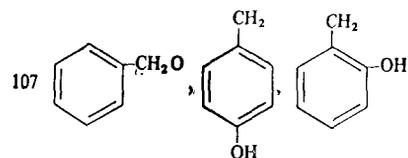
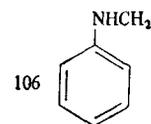
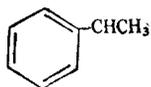
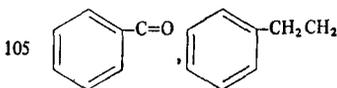
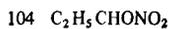
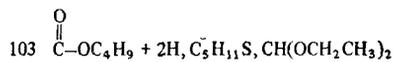
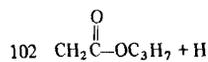
- 66   $\equiv C_5H_6$
- 67  $C_5H_7$
- 68  $CH_2CH_2CH_2C\equiv N$
- 69  $C_5H_9, CF_3, CH_3CH=CHC=O, CH_2=C(CH_3)C=O$
- 70  $C_5H_{10}$
- 71  $C_5H_{11}, C_3H_7C=O$
- 72  $C_2H_5C(=O)CH_2 + H, C_3H_7CHNH_2, (CH_3)_2N=C=O,$   
 $C_2H_5NHCHCH_3$  и изомеры
- 73 Гомологи 59
- 74  $CH_2-C(=O)-OCH_3 + H$
- 75  $C-OC_2H_5 + 2H, CH_2SC_2H_5, (CH_3)_2CSH,$   
 $(CH_3O)_2CH$
- 77  $C_6H_5$
- 78  $C_6H_5 + H$
- 79  $C_6H_5 + 2H, Br$
- 80   $CH_2, CH_3SS + H$
- 81   $CH_2, C_6H_9,$  
- 82  $CH_2CH_2CH_2CH_2C\equiv N, CCl_2, C_6H_{10}$
- 83  $C_6H_{11}, CHCl_2,$  
- 85  $C_6H_{13}, C_4H_9C=O, CClF_2$
- 86  $C_3H_7C(=O)CH_2 + H, C_4H_9CHNH_2$  и изомеры
- 87  $C_3H_7CO,$  гомологи 73,  $CH_2CH_2COCH_3$
- 88  $CH_2-C(=O)-OC_2H_5 + H$
- 89  $C-OC_3H_7 + 2H,$  

m/e

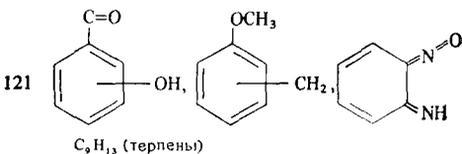
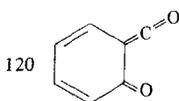
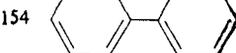
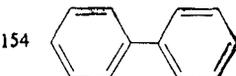
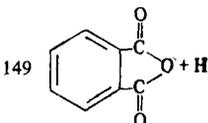
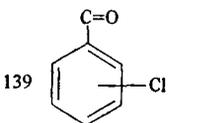
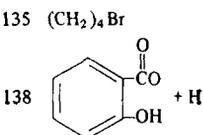
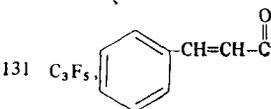
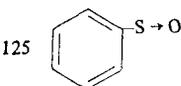
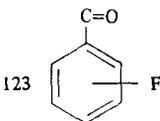
Ионы

- 90  $CH_3CHONO_2,$  
- 91   $CH_2,$    $CH + H,$    $C + 2H,$   
 $(CH_2)_4Cl,$  
- 92   $CH_2,$    $C=O$    $CH_2 + H,$
- 93  $CH_2Br,$    $OH,$   $C_7H_9,$    $C=O,$   
  $O, C_7H_9$  (терпены)
- 94   $O + H,$    $C=O$
- 95   $C=O$
- 96  $CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2C\equiv N$
- 97  $C_7H_{13},$    $CH_2$
- 98   $CH_2O + H$
- 99  $C_7H_{15}, C_6H_{11}O$
- 100  $C_4H_9C(=O)CH_2 + H, C_5H_{11}CHNH_2$
- 101  $C-OC_4H_9$

m/e Ионы



m/e Ионы

 $\text{C}_9\text{H}_9$ , (терпены)

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### ОБЫЧНО ЭЛИМИНИРУЕМЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Эта таблица далеко не полная. Ее следует использовать в сочетании с приложением Б. В качестве дополнения можно рекомендовать таблицу 5-19 в книге Хамминга и Фостера [10е] и таблицу А-5 в книге Мак-Лафферти [10в].

Отрицательный молекулярный ион	Элиминируемый фрагмент	Отрицательный молекулярный ион	Элиминируемый фрагмент
1	H·	52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
15	CH <sub>3</sub>	53	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub>
17	HO·	54	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>
18	H <sub>2</sub> O	55	CH <sub>2</sub> =CHCHCH <sub>3</sub>
19	F·	56	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> , 2CO
20	HF	57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·
26	CH≡CH, C≡N	58	·NCS, (NO + CO) CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>
27	CH <sub>2</sub> =CH·, HC≡N		
28	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> , CO, (HCN + H)		
29	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ·, ·CHO	59	CH <sub>3</sub> OC(=O)CH <sub>2</sub> C(=O)NH <sub>2</sub> 
30	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ·, CH <sub>2</sub> O, NO	60	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
31	·OCH <sub>3</sub> , ·CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>		
32	CH <sub>3</sub> OH, S		
33	HS·, (·CH <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> O)	61	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> S· 
34	H <sub>2</sub> S	62	[H <sub>2</sub> S и CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ]
35	Cl·	63	·CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
36	HCl, 2H <sub>2</sub> O	64	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> , S <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>
37	H <sub>2</sub> Cl (или HCl + H)		
38	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ·, C <sub>2</sub> N, F <sub>2</sub>		
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> , HC <sub>2</sub> N		
40	CH <sub>3</sub> C≡CH	68	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>
41	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	69	CF <sub>3</sub> ·, C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> ·
		71	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ·
42	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> =C(=O)CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> , NCO NCNH <sub>2</sub>	73	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OC(=O)·
		74	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH
		75	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>
		76	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , CS <sub>2</sub>
43	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·, CH <sub>3</sub> C(=O)·, CH <sub>2</sub> =CH-O·, [CH <sub>3</sub> и CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ], HCNO	77	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , CS <sub>2</sub> H
		78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CS <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
44	CH <sub>2</sub> =CHOH, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CONH <sub>2</sub>	79	Br·, C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
		80	HBr
45	CH <sub>3</sub> CHOH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O·, CO <sub>2</sub> H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	85	·CClF <sub>2</sub>
46	[H <sub>2</sub> O и CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ], CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH ·NO <sub>2</sub>	100	CF <sub>2</sub> =CF <sub>2</sub>
47	CH <sub>3</sub> S·	119	CF <sub>3</sub> -CF <sub>2</sub> ·
48	CH <sub>3</sub> SH, SO, O <sub>3</sub>	122	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH
49	·CH <sub>2</sub> Cl	127	I·
51	·CHF <sub>2</sub>	128	HI

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

## I ВВЕДЕНИЕ

Инфракрасное излучение относится к той части электромагнитного спектра, которая находится между видимой и микроволновой областями. Среди химиков-органиков наибольшее применение нашла только его ограниченная часть между 4000 и 650  $\text{см}^{-1}$  (2,5—15  $\mu\text{м}$ ) \*). Однако в последнее время появился повышенный интерес как к ближней ИК-области (15 000—4000  $\text{см}^{-1}$ ), так и особенно к длинноволновой (700—200  $\text{см}^{-1}$ ). (Последняя в связи с успехами спектрального приборостроения продвинулась до 10—30  $\text{см}^{-1}$ , где содержится весьма ценная информация о металлоорганических соединениях, внутреннем вращении, конформациях циклических соединений, водородных связях и т. д. — *Прим. ред.*)

Из последующего краткого теоретического введения будет видно, что даже очень простые молекулы могут дать чрезвычайно сложный спектр. Химик-органик пользуется этим, когда сравнивает спектр неизвестного вещества со спектром заведомо известного образца. Совпадение всех полос — превосходное доказательство идентичности. Никакие два соединения, за исключением оптических изомеров (энантиомеров), не могут дать одинаковые ИК-спектры.

Хотя ИК-спектр является характеристикой всей молекулы, оказывается, что некоторые группы атомов поглощают при определенной частоте (или вблизи нее) независимо от структуры остальной части молекулы. Эти полосы, которые называют характеристическими, настолько постоянны, что по ним можно судить о структурных элементах молекулы. Для этого имеются

---

\* ) Следует отметить, что в английском издании данной книги волновые числа везде сопровождаются длинами волн, указанными в скобках. В дальнейшем, чтобы не загромождать текст длинами волн, которыми в настоящее время химики практически не пользуются, мы их опустили. Однако при указании спектральных диапазонов еще фигурируют такие термины, как «длинноволновая ИК-спектроскопия». Исторически, а также по ряду технических и методических причин удобнее регистрировать спектры, начиная с больших волновых чисел и кончая меньшими, числа, обозначающие границы интервалов, принято давать в обратном порядке. Например, 1000—650  $\text{см}^{-1}$  вместо 650—4000  $\text{см}^{-1}$ . — *Прим. ред.*

обширные таблицы характеристических частот, по которым многие полосы ИК-спектра могут быть связаны с определенными структурными элементами (функциональными группами), входящими в состав молекулы.

В соответствии с общим планом книги теория ИК-спектроскопии будет представлена только в таком объеме, чтобы выполнить основную задачу — определить структуру молекулы, используя ИК-спектры в сочетании с другими спектральными данными.

Почти во всех академических и промышленных лабораториях химии-органики имеют в своем распоряжении ИК-спектрофотометры, которые являются их основным инструментом при идентификации вновь синтезируемых веществ. Упрощенный ИК-спектрофотометр стоит довольно дешево. В связи с тем что химик-органик часто снимает спектры самостоятельно, приборы и приготовление образцов будут описаны более подробно, чем в главах, посвященных масс- и ЯМР-спектроскопии.

Возросшее значение ИК-спектроскопии, используемой химиками-органиками в своей экспериментальной работе, явствует из числа опубликованных книг, посвященных полностью или частично обсуждению приложений ИК-спектроскопии. Нет недостатка и в библиографии, охватывающей все аспекты ИК-спектроскопии [1—28]. В книге Кольтхапа, Дейли и Вайберли [12] полностью освещены теория, практика и корреляция спектров со структурой. Компактные руководства Кросса [4], Флетта [15], Шиманского [16] и Наканиси [13] — удобные источники сжатой информации. Книги Поттса [26] и Миллера [27] дают ценные сведения о работе на приборах и технике приготовления образцов. Имеются каталоги ИК-спектров, снабженные указателями спектров и ссылками на литературу [29—38]. Книга Конлея [28g], написанная на элементарном уровне, является введением в теорию и методику интерпретации спектров. Книга Беллами и дополнения к ней [3] включают обширные обзоры литературы.

## II. ТЕОРИЯ

ИК-излучение с частотой менее  $100\text{ см}^{-1}$  поглощается и преобразуется органической молекулой в энергию вращения. Поглощение квантованно, и, таким образом, вращательный спектр молекул состоит из дискретных линий.

ИК-излучение в интервале  $10\,000\text{—}100\text{ см}^{-1}$  при поглощении преобразуется органической молекулой в энергию колебания. Это поглощение также квантованно, но колебательный спектр состоит не из линий, а из полос, поскольку каждое изменение колебательной энергии сопровождается изменениями многочисленных дискретных состояний вращательной энергии. Такие ко-

лебательно-вращательные полосы\*), особенно те, которые проявляются между 4000 и 650 см<sup>-1</sup>, и будут рассматриваться в дальнейшем. Частота, при которой наблюдается полоса поглощения, зависит от относительных масс атомов, силовых постоянных связей и геометрии молекулы.

Положение полос в спектрах обозначается либо через длины волн, либо через волновые числа. Раньше в качестве единицы длины волны в ИК-спектрометрии обычно использовался микрон ( $\mu = 10^{-6}$  м), замененный недавно на микрометр (1 мкм =  $10^{-6}$  м). В настоящее время в ИК-спектроскопии основной единицей является волновое число (см<sup>-1</sup>, обратный сантиметр), так как оно прямо пропорционально энергии\*\*). Современные спектрометры имеют линейную шкалу относительно см<sup>-1</sup>. Длины волн и волновые числа связаны следующим соотношением:

$$\text{см}^{-1} = \frac{1}{\text{мкм}} \times 10^4.$$

Конкретные полосы и интервалы поглощения будут приводиться в см<sup>-1</sup>. В приложении Д приведена таблица, связывающая см<sup>-1</sup> и мкм.

Заметим также, что волновые числа ( $\bar{\nu}$ ) нередко называют «частотами», что в принципе неправильно, так как волновое число равно  $\frac{1}{\lambda}$ , а частота ( $\nu$ ) есть  $\frac{c}{\lambda}$ . Термин «частота» для  $\nu$  вполне общепринят, и, вероятно, в этом нет серьезной ошибки, поскольку отсутствующий член, связанный со скоростью света ( $c$ ), подразумевается. В настоящей книге используются спектры, линейные относительно как см<sup>-1</sup>, так и мкм. В дальнейшем будет показано (рис. 7), что эти спектры существенно различаются по внешнему виду.

Интенсивности полос выражаются либо через пропускание ( $T$ ), либо через оптическую плотность ( $A$ )\*\*\*). Пропускание — это отношение лучистой энергии, пропущенной образцом, к лучистой энергии, падающей на образец. Оптическая плотность — это десятичный логарифм величины, обратной пропусканию:  $A = \lg(1/T)$ . Периодически публикуются краткие сведения об утвержденной спектроскопической номенклатуре [39].

Имеются два типа молекулярных колебаний: валентные (stretching) и деформационные (bending)\*\*\*\*). Валентное колебание — это такое ритмичное движение вдоль оси связи,

\*) В конденсированной фазе их вращательная структура «сливается». — *Прим. ред.*

\*\*\*) См. также примечание на стр. 125. — *Прим. ред.*

\*\*\*\*) См. гл. 1 и примечание на стр. 17. — *Прим. ред.*

\*\*\*\*) По-английски stretching — растяжение, а bending — изгиб. Валентные колебания обозначаются обычно символом  $\nu$ , а деформационные —  $\delta$ . — *Прим. ред.*



Валентные колебания



Деформационные колебания

Рис. 1. Формы колебаний группы  $\text{CH}_2$  (+ и - указывают направление движения, перпендикулярное к плоскости рисунка).

*a* — асимметричное валентное ( $\nu_{as}\text{CH}_2$ ), *б* — симметричное валентное ( $\nu_s\text{CH}_2$ ); *в* — плоскостное деформационное или ножничное ( $\delta_s\text{CH}_2$ ), *г* — внеплоскостное деформационное или верное ( $\omega\text{CH}_2$ ); *д* — внеплоскостное деформационное или крутильное ( $\tau\text{CH}_2$ ); *е* — плоскостное деформационное или маятниковое ( $\rho\text{CH}_2$ )

когда межатомное расстояние увеличивается или уменьшается. Деформационное колебание может заключаться в изменении угла, образованного связями около общего атома, или в движении группы атомов по отношению к остальной части молекулы без смещения атомов по отношению друг к другу внутри

этой группы. Примером последних могут быть крутильные (twisting), маятниковые (rocking) и торсионные (torsional \*) колебания (рис. 1).

В ИК-спектре наблюдаются только такие колебания, которые приводят к периодическому изменению дипольного момента молекулы. Переменное электрическое поле, возникающее при изменении распределения зарядов при колебаниях, связано с электромагнитным излучением.

Молекула имеет много степеней свободы, число которых равно сумме степеней свободы составляющих ее атомов. Каждый атом имеет 3 степени свободы, соответствующие декартовым координатам ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ), необходимым для описания его положения относительно других атомов в молекуле. Поэтому молекула из  $n$  атомов имеет  $3n$  степеней свободы. Для нелинейной молекулы 3 степени свободы описывают вращательное движение и 3 степени свободы — поступательное; остающиеся  $3n - 6$  степеней свободы являются колебательными степенями свободы или основными колебаниями. Линейные молекулы имеют  $3n - 5$  степеней свободы, так как для описания вращения требуются только 2 степени свободы.

Основные колебания происходят без изменения положения центра тяжести молекулы.

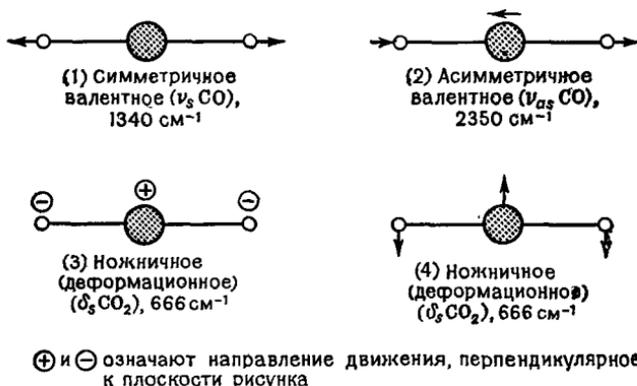
Три основных колебания нелинейной трехатомной молекулы воды могут быть изображены следующим образом:



\*) По-английски twisting — кручение, закручивание, rocking — качание, torsional — крутильный, wagging — помахивание, scissoring — разрезание ножницами. Символы этих колебаний приведены на рис. 1. Для циклических соединений выделяются еще пульсационное (breathing) колебание (дословный перевод с английского — дыхание), которое соответствует полностью симметричному расширению и сокращению цикла, и сморщивающее (ring puckering) деформационное колебание, когда атомы кольца выходят из его плоскости. Следует отметить, что до сих пор нет установленной терминологии и, к примеру, торсионные колебания часто переводят как крутильные, а крутильные как крутильно-деформационные. По физическому смыслу торсионные колебания являются фактически вращением вокруг ординарной связи, а крутильные — только скручиванием, например, группы  $\text{CH}_2$  относительно скелета. — *Прим. ред.*

Заметим, что очень близкие по характеру взаимодействующие («связанные») симметричные и асимметричные валентные колебания сильно отличаются от ножничных (scissoring) деформационных колебаний. В дальнейшем будет показано, что это полезно как при классификации полос поглощения, так и для определения структуры молекул.

Молекула  $\text{CO}_2$  линейна и содержит 3 атома, поэтому имеет 4 основных колебания [(3 × 3) — 5]:



Симметричное валентное колебание (1) неактивно в ИК-спектре, так как оно не связано с изменением дипольного момента молекулы. Деформационные колебания (3) и (4) эквивалентны. Они имеют одну и ту же частоту и называются дважды вырожденными.

Различные валентные и деформационные колебания для группы  $\text{AX}_2$ , являющейся частью молекулы, как, например, группы  $\text{CH}_2$  в молекулах углеводородов, показаны на рис. 1. В этом случае правило (3л — 6) не применимо, поскольку группа  $\text{CH}_2$  является частью молекулы.

Теоретическое число основных колебаний (частот поглощения) наблюдается редко, так как число полос увеличивается за счет обертонов (частоты, кратные  $n$  основным частотам) и составных частот (сумма двух основных частот). С другой стороны, теоретическое число полос уменьшается за счет следующих факторов:

1. Основные частоты не попадают в область  $4000\text{—}650 \text{ см}^{-1}$ .
2. Основные полосы являются настолько слабыми, что вообще не обнаруживаются.
3. Основные колебания настолько близки, что сливаются.
4. Вырождение частот в высокосимметричных молекулах.
5. Правила запрета требуют, чтобы в процессе основного колебания изменялся дипольный момент молекулы.

Используя закон Гука, можно сделать приблизительное отношение валентных частот. Два атома и связь между ними рассматриваются как гармонический осциллятор, состоящий из двух масс, соединенных пружинкой. Уравнение (1), выведенное из закона Гука, связывает частоту колебания с массами атомов и силовой постоянной связи:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left( \frac{f}{\frac{M_x M_y}{M_x + M_y}} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\nu$  — частота колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ),  $c$  — скорость света ( $\text{см}/\text{с}$ ),  $f$  — силовая постоянная связи ( $\text{дин}/\text{см}$ ),  $M_x$  и  $M_y$  — соответственно массы атомов  $x$  и  $y$  (г).

Для ординарной связи значение  $f$  около  $5 \cdot 10^5$   $\text{дин}/\text{см}$ . Для двойной связи оно приблизительно в два раза больше и для тройной связи — в три раза.

Для определения силовой постоянной связи обычно используются частоты поглощения в ИК-области.

Применение уравнения (1) к валентным колебаниям C—H (если для массы углерода используется значение  $19,8 \cdot 10^{-24}$  г, а для массы водорода —  $1,64 \cdot 10^{-24}$  г) дает частоту  $3040 \text{ см}^{-1}$ . На самом деле валентные колебания C—H в метильной и метиленовой группах наблюдаются в области  $2960$ — $2850 \text{ см}^{-1}$ . Расхождение вызвано тем, что при расчете не учитывается влияние атомов, соседних со связью C—H.

Для отнесения частот валентных колебаний C—H часто используется дейтерирование, в результате которого происходит смещение полос поглощения. При замене водорода в группе X—H на дейтерий отношение частот валентных колебаний C—H к C—D, вычисленных по уравнению (1), становится равным  $\sqrt{2}$ . Если отношение меньше  $\sqrt{2}$ , то это колебание нельзя рассматривать как простое валентное колебание C—H; скорее всего его можно отнести к смешанному колебанию, взаимодействующему с другим. При этом и форма смешанного колебания должна измениться.

Ниже приведены вычисленные значения областей поглощения валентных колебаний некоторых связей (в  $\text{см}^{-1}$ ):

C—C,	C—O,	C—N		1300—800
C=C,	C=O,	C=N,	N=O	1900—1500
C≡C,	C≡N			2300—2000
C—H,	O—H,	N—H		3800—2700

Для приближенного вычисления частоты колебаний связи, растягивающейся по закону Гука, следует учитывать относительные вклады силовой постоянной связи и атомных масс. На-

пример, поверхностное сравнение группы С—Н с группой F—H только на основании их атомных масс может привести к неправильному выводу, что валентные колебания F—H должны проявляться при более низкой частоте, чем С—H. Однако увеличение силовой постоянной слева направо в первых двух рядах периодической системы элементов оказывает большее влияние, чем увеличение массы. Так, группа F—H поглощает при более высокой частоте ( $4130\text{ см}^{-1}$ ), чем группа С—H ( $3040\text{ см}^{-1}$ ).

Функциональные группы, имеющие большой дипольный момент, дают сильные полосы поглощения в ИК-области.

**Взаимодействие колебаний.** Если два осциллятора не очень сильно отличаются по частоте и связаны друг с другом через общий атом, то они редко ведут себя независимым образом. Это происходит из-за того, что между осцилляторами существует механическое взаимодействие. Например, молекула двуокиси углерода, содержащая две связи  $\text{C}=\text{O}$  с общим атомом углерода, имеет два основных валентных колебания — асимметричное и симметричное, различающиеся по частоте. Симметричное валентное колебание представляет собой одновременное растяжение или сокращение связей  $\text{C}=\text{O}$ , происходящее в фазе. Поглощение наблюдается при больших длинах волн, чем для карбонильной группы в алифатических кетонах. Симметричное валентное колебание не вызывает изменения в дипольном моменте молекулы и поэтому «неактивно» в ИК-спектре, но легко наблюдается в спектре комбинационного рассеяния около  $1340\text{ см}^{-1}$ . При асимметричном валентном колебании две связи углерода с кислородом колеблются в противофазе; одна связь  $\text{C}=\text{O}$  растягивается, а другая сокращается. Поскольку асимметричное валентное колебание вызывает изменение дипольного момента, оно активно в ИК-спектре; полоса поглощения наблюдается в области более высоких частот ( $2350\text{ см}^{-1}$ ), чем для карбонильной группы в алифатических кетонах.

Эта разница в частотах поглощения карбонильной группы в молекуле двуокиси углерода обусловлена сильной механической связью между осцилляторами, т. е. взаимодействием связей. В противоположность этому две кетонные карбонильные группы, разделенные одним или большим числом атомов углерода, имеют нормальное поглощение в области  $1715\text{ см}^{-1}$ , характерное для изолированной карбонильной группы, так как заметному взаимодействию, очевидно, препятствует внедрившийся атом (или атомы) углерода.

Взаимодействием объясняется также наличие двух полос валентных колебаний N—H в области  $3497\text{—}3077\text{ см}^{-1}$  в спектрах первичных аминов и первичных амидов, двух полос валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  в области  $1818\text{—}1720\text{ см}^{-1}$  в спектрах ангидридов карбоновых кислот и имидов и двух полос валентных

колебаний С—Н в области 3000—2760 см<sup>-1</sup> как для метиленовых, так и для метильных групп.

Широко используемые характеристические частоты нередко содержат взаимодействующие (связанные) колебания. Спектры спиртов имеют интенсивную полосу в области между 1212 и 1000 см<sup>-1</sup>, которая обычно обозначается как «полоса валентного колебания С—О». В спектре метилового спирта эта полоса находится при 1034 см<sup>-1</sup>, а в спектре этилового спирта — при 1053 см<sup>-1</sup>. Разветвленные и ненасыщенные группировки в этих соединениях дают свои характеристические полосы [40] (см. обсуждение спиртов на стр. 164). Очевидно, что валентное колебание связи С—О не является изолированным, а взаимодействует с колебанием соседней связи С—С группы С—С—О.

Колебания, возникающие при деформации угла между связями, часто подобным же образом взаимодействуют с валентными колебаниями. Так, частоты неплоских деформационных колебаний С—Н кольца в ароматических молекулах зависят от числа соседних атомов водорода в кольце; на взаимодействие между атомами водорода оказывает влияние деформация углерод-углеродной связи кольца, к которой присоединены атомы водорода.

Взаимодействие, возникающее при взаимном влиянии валентных и деформационных колебаний, можно проиллюстрировать следующим примером. Во вторичных ациклических амидах, которые существуют преимущественно в *транс*-конформации, взаимодействие деформационного колебания N—H и валентного колебания С—N приводит к интенсивной полосе поглощения в области 1563—1515 см<sup>-1</sup>.

Взаимодействия между колебаниями могут быть эффективными только при следующих условиях:

1. Взаимодействующие колебания должны относиться к одному и тому же типу симметрии.

2. Сильное взаимодействие между валентными колебаниями требует общего атома.

3. Взаимодействие колебаний наибольшее тогда, когда их частоты близки.

4. Валентные и деформационные колебания взаимодействуют в том случае, если растягивающаяся связь образует одну из сторон изменяющегося угла.

5. Для взаимодействия между деформационными колебаниями необходима общая связь.

6. Взаимодействие колебаний становится пренебрежимо малым, если связи разделены одним или большим числом атомов углерода и колебания взаимно перпендикулярны.

**Водородная связь.** Водородная связь может возникать в любой системе, содержащей группы — доноры протонов (X—H) и

группы — акцепторы протонов (Y), при условии, что возможно эффективное перекрывание s-орбитали протона p- или л-орбиталью акцепторной группы. Атомы X и Y электроотрицательны, причем у Y имеется неподеленная пара электронов. Группами — донорами протонов в органических молекулах обычно являются карбоксильные, гидроксильные, амино- или амидогруппы. Атомами — акцепторами протонов обычно являются кислород, азот и галогены. Ненасыщенные группы, такие, как этиленовый фрагмент, также могут выступать как акцепторы протонов.

Прочность ~~в~~ одной связи максимальна, когда группа — донор протонов и ось орбитали неподеленной пары коллинеарны. Прочность связи обратно пропорциональна расстоянию между X и Y.

Водородная связь изменяет силовую постоянную обеих групп; тем самым изменяются частоты как валентного, так и деформационного колебаний. Полосы валентных колебаний X—H смещаются в сторону более низких частот, причем обычно увеличивается интенсивность и ширина полосы. Частота валентного колебания группы — акцептора протонов, например C=O, также понижается, но в меньшей степени, чем группы — донора протонов. Когда образуется водородная связь, частота деформационного колебания H—X, как правило, сдвигается в сторону больших частот; этот сдвиг менее выражен, чем для валентных колебаний.

Возникновение межмолекулярных водородных связей обусловлено ассоциацией двух или более молекул одного и того же или разных соединений. Межмолекулярная водородная связь может приводить к образованию димерных молекул (как это наблюдается для карбоновых кислот) или полимерных молекул, которые существуют, например, в неразбавленных образцах или концентрированных растворах одноатомных спиртов. Внутримолекулярные водородные связи возникают тогда, когда в одной и той же молекуле имеются группа — донор протонов и группа — акцептор протонов, а также нет пространственных затруднений для перекрывания орбиталей. Так, например, образуются пяти- или шестичленные циклы. Устойчивость как межмолекулярных, так и внутримолекулярных водородных связей зависит от температуры. Влияние концентрации на меж- и внутримолекулярную водородную связь существенно различается. Полосы, обусловленные межмолекулярной водородной связью, обычно исчезают при низких концентрациях (менее чем  $\sim 0,01$  M в неполярных растворителях). Внутримолекулярная водородная связь представляет собой «внутренний» эффект, который сохраняется даже при очень низких концентрациях.

Изменение частоты поглощения при переходе от свободной гидроксильной группы к связанной характеризует прочность

водородной связи. На прочность связи влияют: напряжение кольца, геометрия молекулы и относительная кислотность и основность групп — доноров протонов и акцепторов протонов. Внутримолекулярная связь, содержащая те же самые связанные группы, прочнее для случая шестичленного цикла, чем для циклов меньшего размера. Самые прочные водородные связи образуются, когда цикл стабилизируется за счет резонанса.

Влияние водородных связей на частоты валентных колебаний гидроксильных и карбонильных групп приведено в табл. I.

Таблица I

**Частоты валентных колебаний при образовании водородных связей**

Связь X—H...Y	Понижение частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) <sup>a</sup>		Класс соединений
	$\nu_{\text{OH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$ <sup>b</sup>	
Межмолекулярные связи			
Слабая	300	15	Спирты, фенолы и связанные между собой гидроксильные и карбонильные группы
Сильная	> 500	50	Димеры RCOOH
Внутримолекулярные связи			
Слабая	< 100	10	1,2-Диолы; $\alpha$ -оксикетоны и большинство $\beta$ -оксикетонов; <i>o</i> -хлор- и <i>o</i> -алк-оксифенолы
Средняя	100—300	50	1,3-Диолы; некоторые $\beta$ -оксикетоны; $\beta$ -оксиаминосоединения; $\beta$ -оксинитро-соединения
Сильная	> 300	100	<i>o</i> -Оксиарилкетоны; <i>o</i> -оксиарилкислоты; <i>o</i> -оксиарилэфир; $\beta$ -дикетоны; трополоны

<sup>a</sup> Понижение (сдвиг) частоты отсчитывается от «свободных» валентных колебаний.

<sup>b</sup> Только для соединений, где могут быть валентные колебания карбонильных групп.

Важным аспектом образования водородной связи является взаимодействие между функциональными группами растворителя и растворенного вещества. Если растворенное вещество полярно, то необходимо указывать использованный растворитель и концентрацию растворенного вещества.

**Резонанс Ферми.** Взаимодействие между двумя основными колебаниями приводит к двум новым колебаниям с частотами

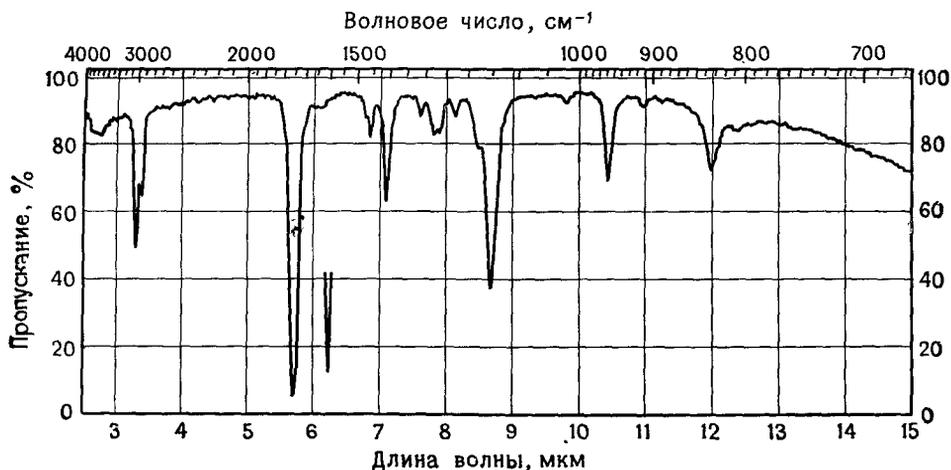


Рис. 2. Циклопентанон, жидкая пленка.

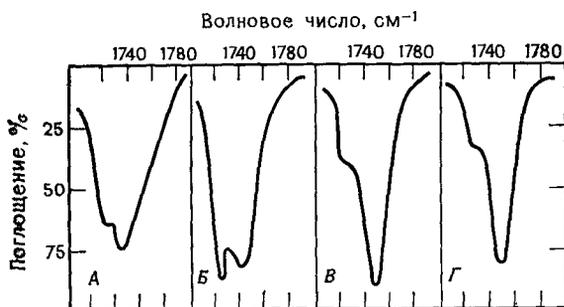


Рис. 3. ИК-спектр циклопентанона в различных средах.

*A*—раствор в четыреххлористом углероде (0,015 М), *B*—раствор в сероуглероде (0,023 М); *B*—раствор в хлороформе (0,025 М); *Г*—жидкое состояние (тонкая пленка). (Вычисленная спектральная ширина щели  $2 \text{ см}^{-1}$ .)

выше и ниже, чем наблюдаемые в отсутствие взаимодействия. Может иметь место также взаимодействие между основными колебаниями и обертонами или составными частотами. Такое взаимодействие известно как резонанс Ферми. Примером резонанса Ферми является поглощение двуокиси углерода. При обсуждении взаимодействия колебаний было отмечено, что полоса симметричного валентного колебания  $\text{CO}_2$  проявляется в КР-спектре при  $1340 \text{ см}^{-1}$ . В действительности наблюдаются две полосы: одна при  $1286 \text{ см}^{-1}$ , другая при  $1388 \text{ см}^{-1}$ . Расщепление получается в результате взаимодействия между основным валентным колебанием  $\text{C}=\text{O}$  при  $1340 \text{ см}^{-1}$  и первым обертоном

деформационного колебания. Основное деформационное колебание проявляется при  $666\text{ см}^{-1}$ , а первый обертоном — при  $1334\text{ см}^{-1}$ .

Резонанс Ферми — обычное явление в ИК- и КР-спектрах. Он требует, чтобы колебательные уровни имели один и тот же тип симметрии и чтобы взаимодействующие группы были расположены в молекуле так, чтобы осуществлялась механическая связь.

Одним из примеров резонанса Ферми в органических структурах является «дублетный» вид валентного колебания карбонильной группы циклопентанона при достаточно высоком разрешении спектрального прибора. На рис. 2 приведен спектр циклопентанона в обычных условиях. Однако в некоторых растворах (рис. 3) резонанс Ферми с обертоном или составной частотой  $\alpha$ -метиленовой группы приводит к появлению двух полос поглощения в области валентных колебаний карбонильной группы [3]\*).

### III. АППАРАТУРА

Современный двухлучевой ИК-спектрофотометр состоит из пяти основных элементов: источника излучения, кюветного отделения, фотометра, монохроматора и приемника. Оптическая схема двухлучевого ИК-спектрофотометра приведена на рис. 4.

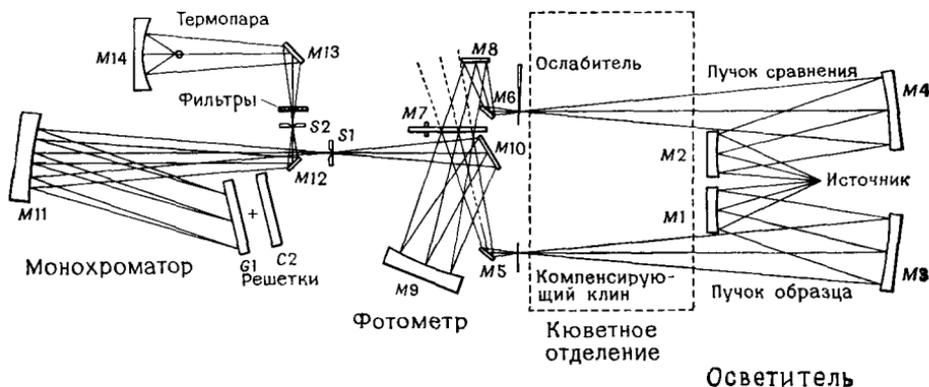
**Источник излучения.** Источником инфракрасной радиации служит обычно штифт Нернста или Глобара, нагреваемый электрическим током до  $1000\text{—}1800^\circ\text{C}$ . Штифт Нернста изготовляется из окислов циркония, тория и церия и связующего вещества. Штифт Глобара (в обиходе «глобар») представляет собой небольшой стержень из карбида кремния. Изображение источника должно быть шире, чем ширина максимально раскрытой щели (см. [28г]). Максимум излучения глобара приходится на область  $5500\text{—}5000\text{ см}^{-1}$ . При переходе к области  $600\text{ см}^{-1}$  интенсивность излучения уменьшается в 600 раз. Штифт Нернста имеет максимум энергии излучения в области около  $7100\text{ см}^{-1}$ , которая падает примерно в 1000 раз при переходе к низким частотам.

Излучение от источника разделяется на два пучка (канала) зеркалами  $M_1$  и  $M_2$ . Оба пучка — пучок сравнения и пучок образца — фокусируются в кюветном отделении зеркалами  $M_3$  и  $M_4$ .

**Кюветное отделение.** Пучки сравнения и образца входят в кюветное отделение и проходят соответственно через кювету

---

\*) Этот пример не убедителен и не однозначен. Он может быть также объяснен межмолекулярным взаимодействием — *Прим. ред.*



Р и с. 4. Оптическая схема двухлучевого ИК-спектрофотометра.

сравнения и кювету с образцом. Непрозрачные заслонки, смонтированные в кожухе осветителя, позволяют независимо перекрывать любой из пучков. Кюветное отделение прецизионных спектрофотометров позволяет размещать в нем очень широкий набор различных приспособлений, начиная с газовых кювет с эффективной длиной поглощающего слоя до 40 м и кончая микрокюветами.

**Фотометр.** Пучок сравнения проходит через фотометрический клин — ослабитель света (см. ниже) и, отражаясь зеркалами  $M_6$  и  $M_8$ , направляется на вращающееся секторное зеркало  $M_7$  (модулятор), которое попеременно либо отражает пучок сравнения, выводя его из оптической системы, либо пропускает в сторону фокусирующего зеркала  $M_9$ . Пучок сравнения перекрывается с частотой от 8 до 13 Гц в зависимости от модели прибора. Он направляется зеркалом  $M_{10}$  на входную щель  $S_1$  монохроматора. Пучок образца проходит через компенсирующий клин (см. ниже) и отражается зеркалом  $M_5$  на вращающееся секторное зеркало  $M_7$ , которое попеременно либо пропускает пучок света, выводя его из оптической системы, либо отражает в направлении зеркала  $M_9$ ; отсюда он попадает на зеркало  $M_{10}$  и входную щель  $S_1$ .

На щель  $S_1$  монохроматора постоянно фокусируется или пучок сравнения, который проходит через вырезы вращающегося секторного зеркала  $M_7$ , или пучок образца, который отражается зеркалом  $M_7$ . Другими словами, пучок сравнения и пучок образца смешиваются вращающимся сектором в один пучок, что вызывает чередование сигналов на приемнике с частотой, равной скорости вращения зеркала  $M_7$ .

Когда пучки имеют одинаковую интенсивность, прибор показывает «оптический нуль». Компенсирующий клин в пучке

образца служит для выравнивания пучков, если их интенсивность не одинакова [28г]. При отсутствии образца перо записывающего устройства показывает 100% пропускания, т. е. «оптический ноль».

В зависимости от сигнала приемника, который определяется поглощением в пучке образца, в пучок сравнения вводится или выводится из него фотометрический клин. Таким образом, когда пучок образца поглощается пробой, фотометрический клин вводится в пучок сравнения до тех пор, пока его интенсивность не достигнет интенсивности пучка образца.

**Монохроматор.** Смешанный пучок, проходя через входную щель монохроматора  $S_1$ , попадает на зеркало  $M_{11}$ , которое посылает его на отражательную дифракционную решетку  $G_1$ . Этот пучок диспергируется в спектр по частотам и попадает опять на зеркало  $M_{11}$ , а затем на  $M_{12}$  и выходную щель. Диапазон частот, падающих на щель  $S_2$ , определяется шириной входной щели  $S_1$  и диспергирующей способностью (дисперсией) решетки. Область спектра диспергированного пучка, сфокусированная зеркалом  $M_{11}$  на щель  $S_2$ , определяется углом поворота дифракционной решетки  $G_1$ . Вращение дифракционной решетки  $G_1$  приводит к развертке (сканированию) спектра перед выходной щелью  $S_2$ , т. е. перед приемником. В процессе сканирования спектра в пучок излучения перед выходной щелью  $S_2$  автоматически вводятся фильтры, чтобы исключить все то нежелательное излучение, которое обусловлено другими порядками спектра от дифракционной решетки, кратными измеряемой длине волны.

Максимальное разрешение получается только в ограниченной области спектра, связанной с наибольшей концентрацией света дифракционной решеткой. Поэтому современные спектральные приборы высокого разрешения имеют сменные решетки (две или больше, например  $G_1$  и  $G_2$  на рис. 4).

Чем уже щель, тем выше разрешение. Здесь опять необходим некоторый компромисс, так как с понижением частот энергия источника излучения падает. В большинстве приборов имеется программное устройство, которое регулирует ширину щелей, чтобы энергия пучка сравнения, выходящая из монохроматора, оставалась примерно постоянной при изменении длин волн.

**Приемник.** После выходной щели монохроматора пучок излучения отражается плоским зеркалом  $M_{13}$  и попадает на эллиптическое зеркало  $M_{14}$ . В одном его фокусе находится выходная щель, а в другом — приемник.

Приемник (детектор) представляет собой устройство, которое измеряет энергию излучения по его тепловому эффекту. Существуют два наиболее распространенных типа приемни-

ков — термоэлемент и болометр. В термоэлементе энергия радиации нагревает один из двух биметаллических спаев и электродвижущая сила, возникающая между двумя спаями, пропорциональна степени нагрева. Болометр при нагреве изменяет свое сопротивление. Он включается в одно из плеч моста, так что изменение температуры вызывает разбаланс сигнала в контуре. Сигнал разбаланса усиливается и регистрируется или используется для возбуждения сервомеханизма следящей системы, которая восстанавливает баланс.

Поскольку на приемник попеременно попадают пучок сравнения и пучок образца с частотой переключения, задаваемой вращающимся секторным зеркалом (модулятором), любое изменение интенсивности в результате поглощения вещества регистрируется как отклонение от нулевого сигнала.

Усиленный сигнал от приемника перемещает фотометрический клин и приводит его в такое положение, что интенсивность излучения в каналах сравнения и образца поддерживается постоянной. Степень ослабления дает непосредственно величину поглощения образца. Перемещение фотометрического клина регистрируется пером на бумаге.

#### IV. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА

Получают ИК-спектры газов, жидкостей и твердых тел.

1. Спектры газов или низкокипящих жидкостей можно получить при введении образца в вакуумированную кювету. В ряде случаев используются кюветы с отстойками, в которых вымораживается вещество перед тем, как откачать воздух. Затем образец нагревается и, испаряясь, заполняет кювету. Газовые кюветы имеют длину от нескольких сантиметров до 40 м. Кюветное отделение серийных ИК-спектрофотометров не приспособлено для кювет длиной более 10 см; большая длина поглощающего слоя достигается при помощи оптики многократного отражения.

Использование газофазной методики ограничивается относительно небольшим процентом соединений, которые имеют достаточно высокое давление пара для получения спектров поглощения. Однако в случае нагреваемых кювет круг исследуемых в паре веществ может быть существенно расширен.

В настоящее время, используя быстродействующие ИК-спектрофотометры\*), можно определять ИК-спектры летучих соединений на выходе из газового хроматографа. Эти скоростные приборы позволяют регистрировать спектры в области от 4000 до 650  $\text{см}^{-1}$  за 4 с. Для получения спектров необходимо 30 мкг выходящего летучего продукта.

\*) Например, прибор фирмы «Бекман», модель IR-102.

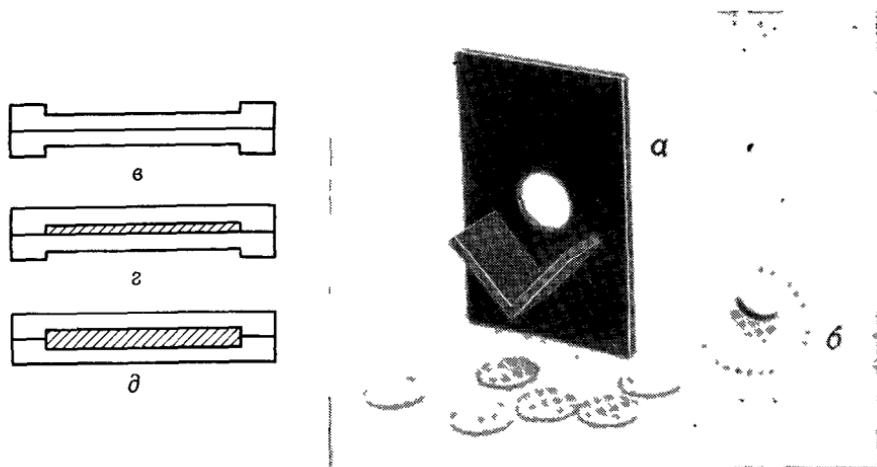


Рис 5. Кювета для получения ИК-спектров тонких слоев (чистых образцов и растворов).

*a*—кюветодержатель; *b*—оправа для окон. Варианты различной толщины слоя между окнами мини-кюветы: *v*—положение окон для получения тонкой пленки, *z*—положение окон для толщины слоя 0,025 мм, *d*—положение окон для толщины слоя 0,05 мм

2. Жидкости можно исследовать чистыми или в растворах. Обычно чистая жидкость исследуется между соляными пластинками (их еще называют окнами. — *Прим. ред.*) без прокладки. Сдавливая жидкий образец между плоскими пластинками, получают пленку толщиной 0,01 мм или меньше, причем пластинки удерживаются вместе капиллярными силами. Требуется 1—10 мг пробы. Обычно толстые слои чистых жидкостей поглощают настолько сильно, что не позволяют получить качественные спектры. Летучие жидкости исследуются в герметических кюветах с очень тонкими прокладками. В случае образцов, которые растворяют пластинки из хлористого натрия, используется хлористое серебро или KRS-5\*), устойчивые к воде. В последнее время стали доступными дешевые окна из хлористого серебра (рис. 5), которые позволяют проводить анализ тонких жидких пленок толщиной 0,025 или 0,050 мм.

Растворы помещаются в кюветы толщиной 0,1—1 мм. Для разборных кювет, с которыми очень легко работать, требуются объемы 0,1—1 мл 0,05—10%-ных растворов. В пучок сравнения помещается компенсирующая кювета, содержащая чистый растворитель. Полученный таким путем спектр является спектром растворенного вещества, за исключением тех областей, в кото-

\*) KRS-5 — смешанный кристалл TlBr. Можно также использовать монокристаллы из кремния и германия. — *Прим. ред.*

рых велико поглощение растворителя. Например, толстый слой образца четыреххлористого углерода сильно поглощает около  $800\text{ см}^{-1}$ . Компенсация для этой полосы не эффективна, так как сильное поглощение в обоих пучках задерживает излучение и приемник не дает никакого сигнала.

Выбранный растворитель должен быть сухим и достаточно прозрачным в интересующей нас области. Когда необходимо знать весь спектр, используют несколько растворителей. Наиболее распространенной парой растворителей можно считать четыреххлористый углерод — сероуглерод. Четыреххлористый углерод относительно прозрачен при частотах свыше  $1300\text{ см}^{-1}$ , в то время как сероуглерод дает слабое поглощение ниже  $1300\text{ см}^{-1}$ . Следует избегать реакции между растворяемым веществом и растворителем. Например, сероуглерод нельзя использовать в качестве растворителей для первичных или вторичных аминов. Аминспирты с сероуглеродом и четыреххлористым углеродом взаимодействуют слабо.

Для исследования малых количеств веществ применяются ультрамикрокюветы в сочетании с микрообъективом. Самые небольшие серийные кюветы имеют толщину поглощающего слоя примерно  $0,05\text{ мм}$  и объем около  $0,8\text{ мкл}$ . Таким образом, может быть получен спектр нескольких микрограмм растворенного вещества. Если позволяет летучесть, то растворенное вещество можно выделить обратно и использовать для исследования другими спектральными методами.

Спектры поглощения отдельных растворителей и иммерсионных масел для приготовления паст приведены в приложении А.

3. Твердые вещества обычно исследуются в виде паст (их еще называют «взвесьями». — *Прим. ред.*), прессованных дисков (пластинок) или в виде осажденных стекловидных пленок.

Пасты готовят тщательным растиранием  $2\text{—}5\text{ мг}$  твердого вещества в полированной агатовой ступке. Растирание продолжается после добавления одной или двух капель иммерсионного масла\*). Для того чтобы избавиться от сильного рассеяния излучения, взвешенные частицы должны быть менее  $2\text{ мкм}$ . Паста раздавливается между двумя окнами и исследуется в виде тонкой пленки. В качестве иммерсионной среды обычно используется вазелиновое масло (высококипящая фракция нефти\*\*). В тех случаях, когда полосы поглощения вазе-

---

\*) Иммерсионное масло имеет показатель преломления, близкий к показателю преломления твердых веществ, и тем самым существенно уменьшает рассеяние света на границе раздела фаз. — *Прим. ред.*

\*\*) Английское фирменное название «Nujol» (Нуйол), который представляет собой смесь нормальных насыщенных углеводородов среднего состава  $C_{25}$ . — *Прим. ред.*

линового масла (углеводорода) перекрываются с исследуемым спектром, можно использовать полностью галогенированный (F, Cl) полимер\*) или гексахлорбутадиен-1,3 (или полностью фторированные углеводороды. — *Прим. ред.*).

Использование паст как с вазелиновым маслом, так и с полностью галогенированным полимером дает возможность получать спектры во всей области от 4000 до 250 см<sup>-1</sup> без перекрывания полос.

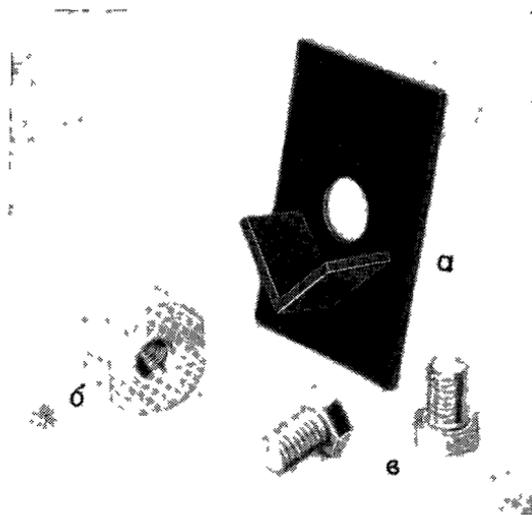
Методика прессованных дисков основывается на том, что образец (0,5—1,0 мг) основательно измельчается и перемешивается с веществом матрицы (приблизительно 100 мг сухого порошкообразного бромистого калия). В качестве матрицы (иммерсионной среды) используются галогениды других щелочных металлов. Они прессуются в вакууме при высоком давлении, образуя прозрачные диски. Смешивание и измельчение могут проводиться в полированной агатовой ступке или более эффективно в небольшой вибрационной шаровой мельнице, а также методом лиофилизации\*\*). Смесь прессуется в прозрачные диски в специальной пресс-форме при давлении 4000—10 000 кгс/см<sup>2</sup>. Качество спектра зависит от степени перемешивания и размера взвешенных частиц (2 мкм или меньше). С микрообъективом можно использовать микродиски диаметром 0,5—1,5 мм. Эта методика позволяет исследовать образцы до 1 мкг. Часто в спектрах, полученные методом прессования дисков, проявляются полосы около 3448 и 1639 см<sup>-1</sup>, связанные с влагой (см. спектр H<sub>2</sub>O в приложении А).

Повышенные требования к процессу получения хороших таблеток приводят к тому, что многие избегают использовать диски или таблетки из КВг. Поэтому более приемлемой была бы методика прессования с помощью мини-пресса (рис. 6), упрощающего эту процедуру. Смесь КВг — образец помещается в полость удлинненной гайки, в которую с одной стороны завернут на небольшую глубину болт. Вставляется второй болт и при его затягивании создается давление. Когда болты откручиваются, в гайке, которая теперь служит кюветой, остается таблетка.

Осажденные пленки полезны только тогда, когда исследуемое вещество можно осаждать из раствора или вымораживать из расплава в виде микрокристаллов или стекловидной пленки. Обычно же кристаллические пленки очень сильно рас-

\*) Английское фирменное название «Fluorolube». — *Прим. ред.*

\*\*\*) Этот метод заключается в том, что исследуемое вещество и матрица растворяются, после чего растворитель удаляется вакуумной сушкой. Подробнее см в [51]. В этой книге, как и в [14, 42], рассмотрена во всех деталях методика прессования таблеток с КВг. — *Прим ред.*



Р и с 6 Мини-пресс и работа с ним  
*а* — кюветодержатель, *б* — гайка кювета, *в* — болты.

сеивают свет. Специфическая ориентация кристаллов может привести к спектрам, отличающимся от спектров беспорядочно ориентированных частиц, которые имеются в пастах или таблетках. Методика осажденных пленок особенно широко используется для получения спектров резин и пластиков. Следует обращать внимание на то, чтобы из пробы был полностью удален растворитель откачкой в вакууме или слабым нагреванием. В настоящее время для получения качественных спектров твердых веществ (независимо от толщины) имеется методика, известная как нарушенное полное внутреннее отражение или спектроскопия внутреннего отражения\*). Методика состоит в том, что пучок света, который претерпевает внутреннее отражение от поверхности прозрачной среды, проходит небольшое расстояние по другую сторону отражающей границы и возвращается обратно в прозрачную среду как составная часть процесса отражения. Если материал (т. е. образец) с более низким показателем преломления, чем прозрачная среда, находится в контакте с отражающей поверхностью, то свет проходит через образец на глубину нескольких микрометров, давая спектр поглощения. Усовершенствованная методика позволяет создать многократное внутреннее отражение вдоль поверхности образца (сокращенно метод МНПВО.— *Прим. перев.*). Методика многократного внутреннего отражения дает спектры, интенсивность которых сравнима со спектрами пропускания.

Вообще наилучший спектр (т. е. наименее искаженный) получается для разбавленных растворов в неполярных растворителях. Неполярные соединения в конденсированной фазе (т. е. чистая жидкость, паста, диск из КВг или пленка) по существу дают те же самые спектры, что и в неполярных растворителях. Однако в случае полярных соединений, находящихся в конденсированной фазе, нередко проявляется водородная связь. К сожалению, полярные соединения часто нерастворимы в неполярных растворителях, и их спектры приходится получать или в конденсированной фазе, или в полярном растворителе; в последнем случае может возникнуть водородная связь\*\*) между растворенным веществом и растворителем.

## V. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ

При интерпретации ИК-спектров нет жестких правил. Однако, прежде чем пытаться интерпретировать спектр, необходимо, чтобы он удовлетворял следующим требованиям:

\*) Сокращенно метод НПВО (подробнее об этом методе см. в [49]).— *Прим. перев.*

\*\*) Точнее межмолекулярное (или межионное) взаимодействие.— *Прим. ред.*

1. Спектр должен быть достаточно интенсивным и хорошо разрешенным.

2. При съемке спектра должен использоваться довольно чистый образец.

3. Спектрофотометр должен быть прокалиброван так, чтобы частоты (волновые числа) наблюдаемых полос соответствовали их истинным значениям.

4. Должен быть описан метод приготовления образца. При работе с раствором должны быть указаны растворитель, концентрация раствора и толщина кюветы.

Точный расчет колебаний сложной молекулы невозможен, поэтому ИК-спектр должен интерпретироваться на основе эмпирического сравнения спектров и экстраполяции исследований более простых молекул. На многие вопросы, возникающие при интерпретации ИК-спектров, можно ответить при изучении данных, получаемых из масс-, УФ- и ЯМР-спектров.

Многочисленные ИК-спектры органических молекул обобщены в таблицы характеристических групповых частот, которые приведены в приложении Б. Многие частоты изменяются в довольно широких интервалах, что вызвано сложными взаимодействиями колебаний внутри молекулы. Однако ряд полос поглощения может отвечать и простым колебаниям. Например, полосы, возникающие при валентных колебаниях групп С—Н, О—Н и С=О, остаются в узких областях спектра. Важные детали структуры молекулы можно обнаружить по точному положению полосы поглощения внутри этой ограниченной области. Смещение положения полосы и изменение ее контура, сопровождающие изменения окружения молекулы, также могут давать важные детали структуры.

При предварительном исследовании наиболее важными являются две области: 4000—1300 и 909—650 см<sup>-1</sup>. Высокочастотная часть спектра названа областью функциональных групп. В этой части спектра наблюдаются характеристические частоты валентных колебаний таких функциональных групп, как ОН, N—H и С=О. Отсутствие полос в области, связанной с поглощением какой-либо функциональной группы, обычно используется как доказательство отсутствия этой группы в молекуле. Однако при такой интерпретации следует проявлять осторожность, так как некоторые структурные особенности могут настолько ослабить и уширить полосу, что она не будет заметна. Например, внутримолекулярная водородная связь в енольной форме ацетилацетона приводит к появлению слабой широкой полосы ОН, которая может маскироваться другими полосами. Отсутствие поглощения в области 1850—1540 см<sup>-1</sup> исключает структуры, содержащие карбонильную группу. Основные колебания функциональных групп S—H и C≡C дают слабые по-

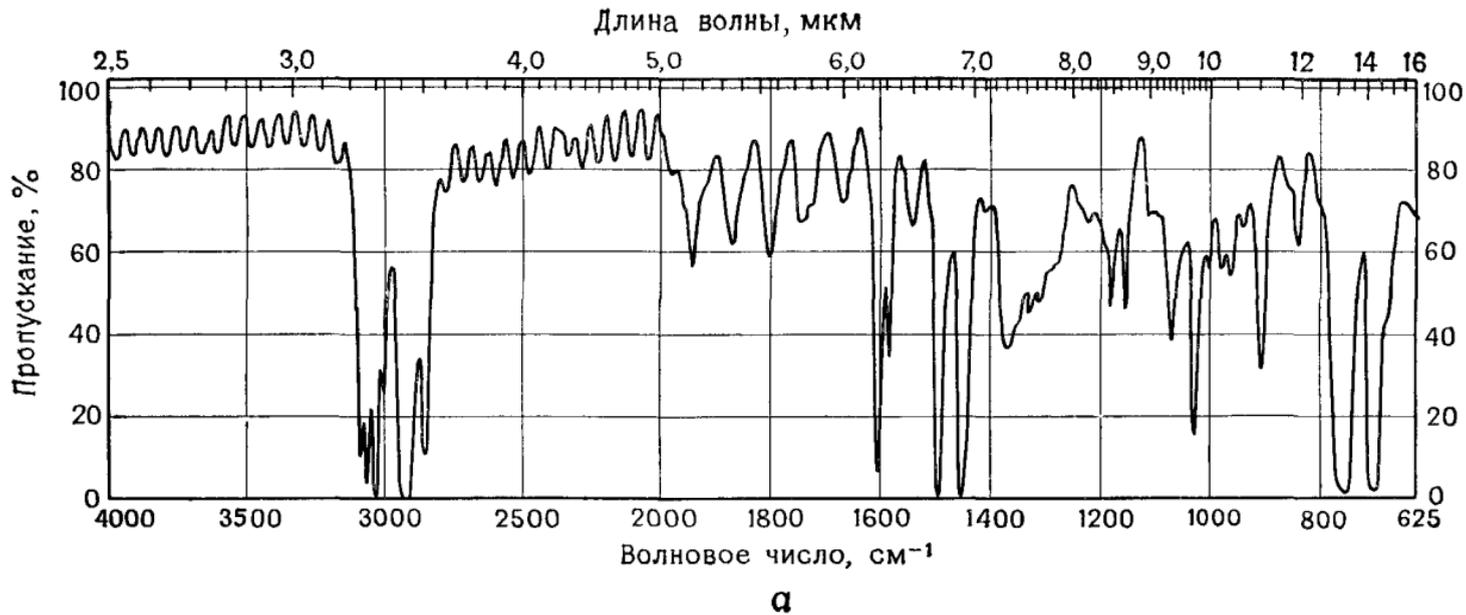
лосы в высокочастотной области, которые весьма важны для структурного анализа. В других, более сложных областях спектра подобные слабые полосы не имели бы такого значения. В высокочастотной области нередко проявляются обертона и составные частоты более длинноволновых полос. Эти полосы характеризуются малой интенсивностью, за исключением тех случаев, когда наблюдается резонанс Ферми. Сильные полосы колебаний углеродного скелета (скелетные колебания) для ароматических и гетероароматических соединений попадают в область  $1600\text{—}1300\text{ см}^{-1}$ .

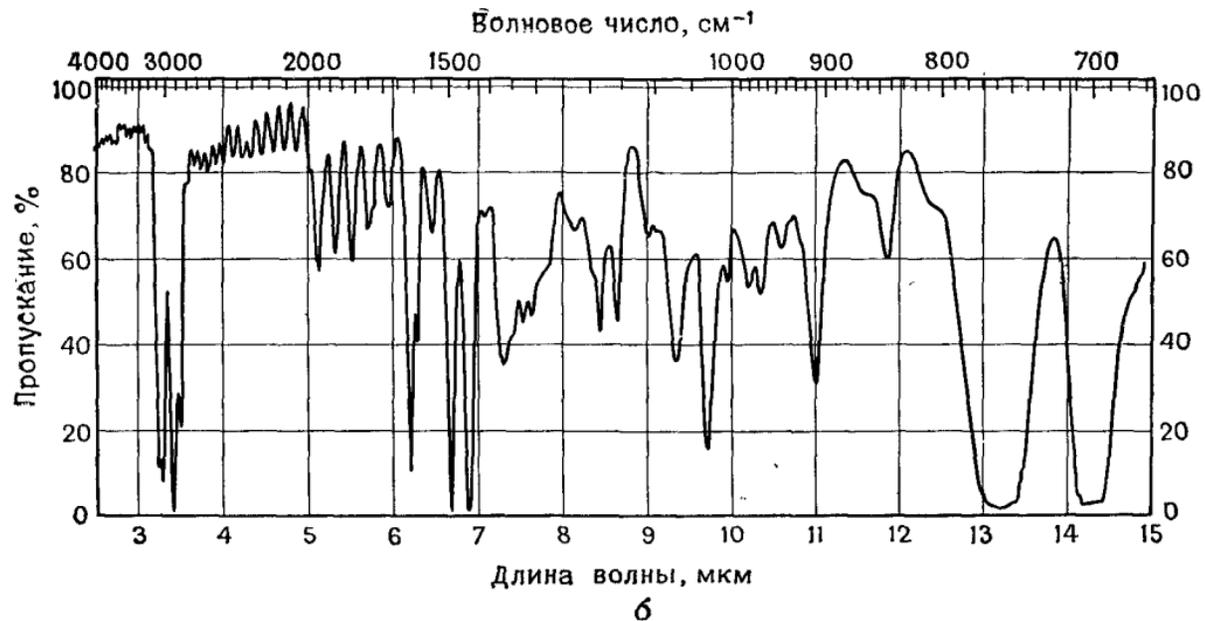
Отсутствие сильных полос поглощения в области  $900\text{—}650\text{ см}^{-1}$ , вообще говоря, указывает на неароматическую структуру. В спектрах ароматических и гетероароматических соединений в этой области проявляются сильные полосы поглощения, связанные с неплоскими деформационными колебаниями C—H и деформационными колебаниями цикла, которые часто коррелируют с характером замещения. Широкие, умеренной интенсивности полосы поглощения в низкочастотной области подтверждают наличие димера карбоксильной группы, а также аминок или амидной группировки, неплоские деформационные колебания которых находятся в этой области. Если низкочастотную область продлить до  $1000\text{ см}^{-1}$ , то в нее попадут полосы, характерные для олефиновых структур.

Промежуточную область спектра  $1300\text{—}900\text{ см}^{-1}$  обычно называют областью «отпечатков пальцев». Поглощение в этой области часто имеет сложный вид, причем полосы обусловлены взаимодействием колебаний. Эта часть спектра очень важна, когда исследуется совместно с другими областями. Например, если в высокочастотной области спектра спиртов или фенолов проявляется поглощение группы O—H, то положение полосы поглощения C—C—O в области  $1260\text{—}1000\text{ см}^{-1}$  часто позволяет отнести поглощение группы O—H к спиртам или фенолам совершенно определенной структуры. Поглощение в этой промежуточной области для каждой молекулы свое.

Любые выводы, сделанные после исследования отдельных полос, должны подтверждаться, если это возможно, при исследовании других областей спектра. Например, отнесение карбонильной полосы к альдегидной группе должно подтверждаться появлением полосы или пары полос в области  $2900\text{—}2695\text{ см}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям C—H альдегидной группы. Подобным образом отнесение карбонильной полосы к эфирной группе должно подтверждаться наблюдением сильной полосы в области  $1300\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям C—O.

Наконец, при сравнении спектров в области «отпечатков пальцев» или в любой другой ситуации, где важна форма полос,





Р и с. 7. Полистирол.

а — спектр, линейный относительно волновых чисел ( $\text{см}^{-1}$ ); б — спектр, линейный относительно длин волн ( $\mu\text{м}$ ). В обоих случаях образец один и тот же.

следует помнить о существенном изменении общего вида спектра при переходе от спектра, линейного относительно волновых чисел, к спектру, линейному относительно длин волн (рис. 7).

## VI. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ГРУППОВЫЕ ЧАСТОТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Таблица характеристических групповых частот дана в приложении Б. Спектральные интервалы, выбранные для групповых частот, были приняты после исследования большого числа соединений, в которых имеются эти группы. Хотя интервалы определены довольно хорошо, точное значение частоты или длины волны, где поглощает эта группа, зависит от окружения группы в молекуле и ее физического состояния.

Этот раздел главы касается общего рассмотрения характеристических групповых частот и их связи со структурой молекулы. Дополнительно можно обращаться к следующим работам: Беллами [3], Конлей [28г], Кольтхап, Дейли и Вайберли [12].

Рассмотрение отдельных классов молекул или функциональных групп сопровождается примерами ИК-спектров и отнесением наиболее важных полос. Кроме того, даются ссылки на ИК-спектры, приведенные в приложении А, где имеются представители различных классов органических молекул. Сами спектры приложения А в нем не анализируются.

### Нормальные парафиновые углеводороды (алканы)

Спектры нормальных парафиновых углеводородов можно интерпретировать на основе четырех колебаний, а именно валентных колебаний связей С—Н и С—С и деформационных колебаний этих же связей. Подробный анализ спектров низших членов ряда парафиновых углеводородов позволил установить связь между положением полос и определенными типами колебаний ядер в молекуле.

Не все полосы молекулы насыщенного углеводорода играют одинаковую роль при определении ее структуры. Деформационные колебания связей С—С наблюдаются при очень низких частотах (ниже  $500\text{ см}^{-1}$ ) и выходят за рамки обычных спектров, используемых химиками-органиками. Полосы, относящиеся к валентным колебаниям С—С, малоинтенсивны и проявляются в широком интервале  $1200\text{—}800\text{ см}^{-1}$ ; как правило, они не имеют существенного значения для установления структуры молекулы.

Наиболее характеристичными являются полосы, обусловленные валентными и деформационными колебаниями связей С—Н.

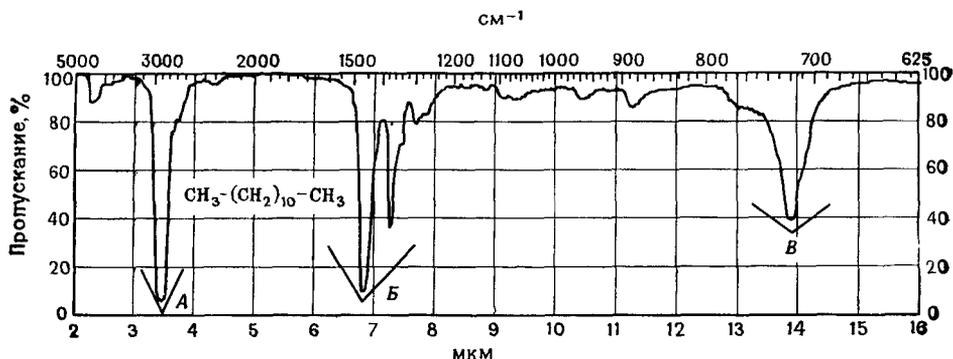


Рис. 8. Додекан,  $C_{12}H_{26}$  (м. в 170,33, т кип. 216,3°C, т. пл. -9,6°C,  $n_D^{20}$  1,42156,  $d_4^{20}$  0,74876, толщина кюветы 0,03 мм).

А—валентные колебания С—Н:  $CH_3$ , 2962  $cm^{-1}$  ( $\nu_{as}CH_3$ ), 2872  $cm^{-1}$  ( $\nu_sCH_3$ );  $CH_2$ , 2926  $cm^{-1}$  ( $\nu_{as}$ ), 2853  $cm^{-1}$  ( $\nu_s$ ); Б—деформационные колебания С—Н:  $CH_3$ , 1375  $cm^{-1}$  ( $\delta_s$ ), 1450  $cm^{-1}$  ( $\delta_{as}$ );  $CH_2$ , 1465  $cm^{-1}$  ( $\delta_sCH_2$ ); В—маятниковое колебание группы  $CH_2$ : 720  $cm^{-1}$  ( $\rho CH_2$ ).

Для целей идентификации структурных групп крутильные и веерные колебания находят ограниченное применение. Это связано с их небольшой интенсивностью и нестабильностью положения из-за сильного взаимодействия с колебаниями остальной части молекулы.

Формы (типы) колебаний насыщенных углеводородов являются общими для многих органических молекул. Хотя положение частот валентных и деформационных колебаний С—Н метильных и метиленовых групп в углеводородах остается приблизительно постоянным, присоединение группы  $CH_3$  или  $CH_2$  к неуглеродному атому, карбонильной группе или ароматическому кольцу может привести к их заметному смещению. Такие случаи рассматриваются в табл. I и II в приложении В. Спектр додекана, представленный на рис. 8, типичен для углеводородов с неразветвленной цепью.

### Валентные колебания С—Н

Поглощение, обусловленное валентными колебаниями С—Н в алканах, наблюдается в области 3000—2840  $cm^{-1}$ . Полосы валентных колебаний С—Н являются одними из наиболее стабильных в спектре. Когда спектр получен на приборе с призмой из NaCl, полосы в этой области часто не разрешаются (как на рис. 8). Можно достичь хорошего разрешения при использовании призмы из  $CaF_2$  (или LiF. — Прим. ред.) или дифракционной решетки.

**Метильные группы.** Исследование большого числа насыщенных углеводов, содержащих метильные группы, показало, что в общем случае наблюдаются две различные полосы при 2962 и 2972  $\text{см}^{-1}$ . Первая из них — результат асимметричного валентного колебания, в котором две связи С—Н метильной группы растягиваются, в то время как третья сжимается ( $\nu_{as}\text{CH}_3$ ). Вторая полоса обусловлена симметричными валентными колебаниями ( $\nu_s\text{CH}_3$ ), когда все три связи С—Н растягиваются или сжимаются в фазе. Наличие нескольких метильных групп в молекуле приводит к сильному поглощению при этих значениях частот.

**Метиленовые группы.** Асимметричные валентные колебания ( $\nu_{as}\text{CH}_2$ ) и симметричные валентные колебания ( $\nu_s\text{CH}_2$ ) проявляются соответственно вблизи 2926 и 2853  $\text{см}^{-1}$ . Положение этих полос изменяется не более чем на 10  $\text{см}^{-1}$  в ту или другую сторону в алифатических и ненапряженных циклических углеводородах. Частота валентных колебаний метиленовой группы повышается, если она является частью напряженного цикла.

### Деформационные колебания С—Н

**Метильные группы.** В метильной группе могут проявляться два деформационных колебания. Первое из них — это симметричное деформационное колебание, при котором деформация связей С—Н происходит в фазе (I). Второе — асимметричное деформационное колебание, при котором деформация связей С—Н происходит вне фазы (II):



На приведенной схеме центральный атом углерода находится в плоскости страницы, а атомы водорода лежат и двигаются по существу выше и ниже плоскости страницы. Симметричное деформационное колебание ( $\delta_s\text{CH}_3$ ) проявляется около 1375  $\text{см}^{-1}$ , а асимметричное ( $\delta_{as}\text{CH}_3$ ) — около 1450  $\text{см}^{-1}$ .

Полоса асимметричного колебания обычно перекрывается полосой ножничного колебания метиленовой группы (см. ниже). Однако в соединениях, подобных диэтилкетону, наблюдаются две различные полосы, так как полоса ножничного колебания группы  $\text{CH}_2$  сдвинута в сторону низких частот (1439—1399  $\text{см}^{-1}$ ) и имеет повышенную интенсивность из-за соседства карбонильной группы.

Полоса поглощения около 1375  $\text{см}^{-1}$ , возникающая при симметричной деформации связей С—Н метильной группы, очень

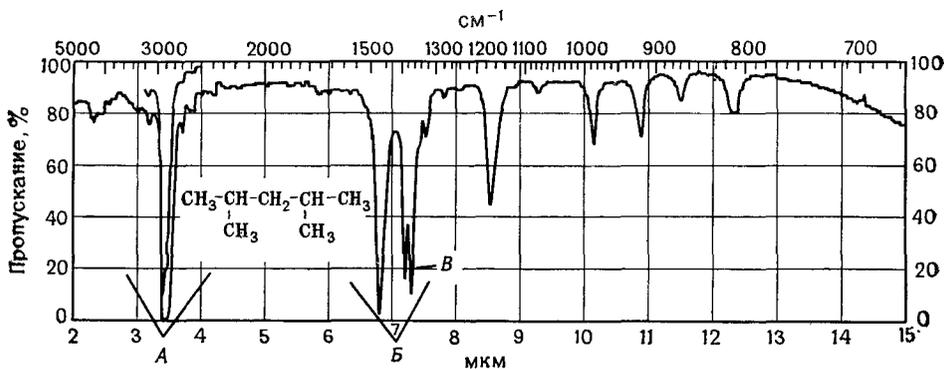


Рис. 9. 2,4-Диметилпентан,  $C_7H_{16}$  (м. в. 100,21, т. кип.  $80,3^\circ C$ ,  $d_4^{20}$  0,6728, толщина кюветы 0,02 мм).

А—валентное колебание С—Н (см. рис. 8); Б—деформационное колебание С—Н (см. рис. 8); В—*геи*-диметильный дублет: 1385, 1368  $cm^{-1}$ .

стабильна по своему положению, когда метильная группа связана с другими углеродными атомами. Интенсивность этой полосы для любой метильной группы в соединении больше, чем интенсивность полос асимметричных деформационных колебаний метильных групп или ножничных колебаний метиленовых групп.

**Метиленовые группы.** Деформационные колебания связей С—Н в метиленовых группах уже были показаны схематически на рис. 1. Четырем деформационным колебаниям даны следующие названия: ножничные, веерные, маятниковые и крутильные\*).

В спектрах углеводородов полоса ножничных колебаний ( $\delta_s CH_2$ ) почти постоянна и проявляется около 1465  $cm^{-1}$ . Для парафиновых углеводородов с неразветвленной цепью из семи и более атомов углерода полоса маятниковых колебаний ( $\rho CH_2$ ), при которых все метиленовые группы качаются в одной фазе, находится около 720  $cm^{-1}$ . В спектре твердого образца эта полоса может проявляться в виде дублета. У низших представителей *n*-алканов она может несколько смещаться в сторону более высоких частот.

Поглощение углеводородов, обусловленное крутильными и веерными колебаниями метиленовых групп, наблюдается в области 1350—1150  $cm^{-1}$ . Эти полосы обычно заметно слабее, чем те, которые получаются в результате ножничных колебаний. Се-

\*) См. стр. 128 и примечание на стр. 129.

рии полос в этой области, связанные с метиленовыми группами, характерны для твердых образцов кислот с длинной цепью, амидов и эфиров.

### Углеводороды с разветвленной цепью

Вообще изменения, наблюдающиеся в спектре углеводорода при его разветвлении, являются результатом изменений в скелетных валентных колебаниях и в деформационных колебаниях метильных групп; последние наблюдаются ниже  $1500\text{ см}^{-1}$ . Спектр на рис. 9 типичен для разветвленного углеводорода.

#### Валентные колебания С—Н

**Гретичные группы С—Н.** Полосы поглощения, связанные с колебаниями этого типа, малоинтенсивны и обычно маскируются полосами других алифатических групп С—Н. В углеводородах это поглощение наблюдается около  $2890\text{ см}^{-1}$ .

#### Деформационные колебания С—Н

**гем-Диметильные группы.** Структуры, в которых две метильные группы присоединены к одному и тому же углеродному атому, имеют отчетливое поглощение в области деформационных колебаний С—Н. Изопропильная группа дает сильный дублет с пиками почти равной интенсивности при  $1385\text{—}1380$  и  $1370\text{—}1365\text{ см}^{-1}$ . Третичная бутильная группа дает две полосы деформационных колебаний С—Н: одну в области  $1395\text{—}1385\text{ см}^{-1}$ , а другую около  $1370\text{ см}^{-1}$ . В *трет*-бутильном дублете длинноволновая полоса более интенсивна. Если *гем*-диметильная группа находится не на конце углеродной цепи, то дублет наблюдается, как правило, в той же области, что и для изопропильной и *трет*-бутильной групп. Появление дублета полос в спектре соединений, содержащих *гем*-диметильные группы, объясняется взаимодействием между симметричными деформационными колебаниями (в одной фазе и противофазе) двух метильных групп, присоединенных к общему атому углерода.

Маятниковые колебания групп  $\text{СН}_3$  в изопропильных и *трет*-бутильных группах дают слабые полосы. Эти колебания чувствительны к массе молекулы и к взаимодействиям со скелетными валентными колебаниями и обычно менее надежны, чем деформационные колебания С—Н. Эти полосы для изопропильной группы наблюдаются при  $922\text{—}919\text{ см}^{-1}$ , а для *трет*-бутильной группы — при  $932\text{—}926\text{ см}^{-1}$ .

## Циклопарафины (циклоалканы)

### Валентные колебания C—H

Полосы валентных колебаний метиленовых групп в ненатянутых циклических полиметиленовых структурах в большинстве случаев те же, что и для ациклических насыщенных углеводов. Увеличение напряженности цикла постепенно сдвигает полосы валентных колебаний C—H в сторону более высоких частот. Кольцевые метиленовые и метиновые группы в моноалкилциклопропанах поглощают в области 3100—2990 см<sup>-1</sup>.

### Деформационные колебания C—H

Циклизация уменьшает частоту ножничного колебания группы CH<sub>2</sub>. Циклогексан поглощает при 1452 см<sup>-1</sup>, в то время как *n*-гексан — при 1468 см<sup>-1</sup>. Циклопентан поглощает при 1455 см<sup>-1</sup>, а циклопропан — при 1442 см<sup>-1</sup>. Этот сдвиг часто позволяет наблюдать в этой области отдельно полосы для метиленовых и метильных групп. Спектры других насыщенных углеводов приведены в приложении А: гексан (спектр № 1), вазелиновое масло (спектр № 2) и циклогексан (спектр № 3).

## Олефиновые углеводороды (алкены)

Наличие двойной связи в молекуле углеводорода приводит к нескольким новым типам колебаний: к валентным колебаниям C=C, валентным колебаниям C—H, когда атом углерода находится в олефиновом звене, и к плоскостным и внеплоскостным \*) деформационным колебаниям олефиновых связей C—H. Спектр на рис. 10 типичен для углеводорода с двойной связью в конце цепи.

### Валентные колебания C=C

**Несопряженные линейные олефины.** Валентные колебания C=C несопряженных олефинов обычно дают полосы средней или малой интенсивности при 1667—1640 см<sup>-1</sup>. Монозамещенные олефины (так называемые винильные группы) имеют полосы поглощения умеренной интенсивности около 1640 см<sup>-1</sup>. Дизамещенные *транс*-олефины, три- и тетраалкилзамещенные олефины поглощают при (или вблизи) 1670 см<sup>-1</sup>, дизамещенные

\*) Часто вместо плоскостных и внеплоскостных колебаний пользуются терминами «плоские» и «неплоские» колебания, что не вполне точно. — *Прим. ред.*

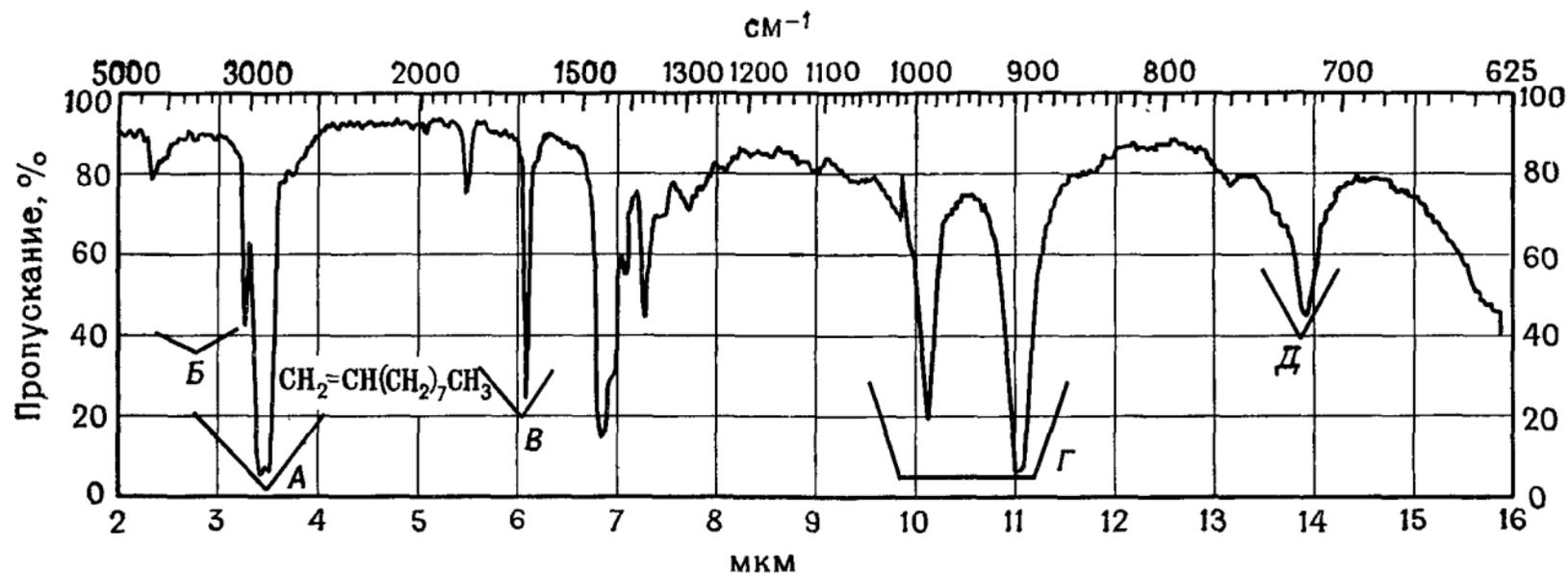


Рис. 10. Децен-1,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  (м. в. 140,27, т. кип. 171–172 °С, толщина кюветы 0,025 мм)

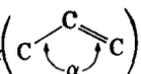
А—валентное колебание С—Н (см. рис. 8); В—валентное колебание С—Н при  $3049\text{ см}^{-1}$ , характерное для олефинов, В—валентное колебание С=С,  $1645\text{ см}^{-1}$  (см. табл. III приложения В); Г—внеплоскостные деформационные колебания С—Н,  $986, 907\text{ см}^{-1}$ ; Д—магнитиковое колебание группы  $\text{CH}_2$ ,  $720\text{ см}^{-1}$ .

*цис*-олефины и винилиденовые производные поглощают около  $1650 \text{ см}^{-1}$ .

Полоса поглощения симметричных дизамещенных *транс*-олефинов или тетразамещенных олефинов может быть крайне слабой или вообще отсутствовать. *цис*-Олефины, которые менее симметричны, чем *транс*-олефины, имеют более сильную полосу поглощения. Обычно двойные связи в середине цепи вследствие своей псевдосимметричности приводят к тому, что полосы поглощения в таких соединениях слабее, чем в случае двойных связей в конце цепи.

Аномально высокая частота полосы поглощения наблюдается для групп  $-\text{CH}=\text{CF}_2$  и  $-\text{CF}=\text{CF}_2$ . Первая дает полосу около  $1754 \text{ см}^{-1}$ , а вторая — около  $1786 \text{ см}^{-1}$ . При присоединении хлора, брома или иода частота полосы поглощения, наоборот, уменьшается.

**Циклоолефины.** Поглощение двойной связи для ненапряженной системы циклогексена практически такое же, как и для *цис*-изомера ациклической системы. Валентные колебания двойной связи взаимодействуют с валентными колебаниями соседней

простой связи. Если угол  $\alpha$  () уменьшается, то взаимо-

действие становится меньше. Оно достигает своего минимального значения при угле  $90^\circ$  в циклобутене ( $1566 \text{ см}^{-1}$ ). В циклопропеновой структуре взаимодействие снова становится значительным и частота полосы поглощения возрастает ( $1641 \text{ см}^{-1}$ ).

Замена  $\alpha$ -водородного атома алкильной группой повышает частоту полосы поглощения двойной связи в напряженных циклических системах. Так, в спектре циклобутена эта полоса находится при  $1566 \text{ см}^{-1}$ , а в спектре 1-метилциклобутена — при  $1641 \text{ см}^{-1}$ .

Полоса поглощения внешней (экзоциклической) двойной связи смещается в сторону больших частот с уменьшением размера цикла. Метиленциклогексан поглощает при  $1650 \text{ см}^{-1}$ , а метиленициклопропан — при  $1781 \text{ см}^{-1}$ .

**Сопряженные системы.** Валентные колебания двойных связей в сопряженных диенах, не имеющих центра симметрии, взаимодействуют, давая две полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$ . Спектр несимметричного сопряженного диена, как, например, пентадиена-1,3, имеет полосы поглощения около  $1650$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Симметричная молекула бутадиена-1,3 дает только одну полосу поглощения вблизи  $1600 \text{ см}^{-1}$ , которая появляется в результате асимметричного валентного колебания; симметричное валентное колебание в ИК-спектре не активно.

Сопряжение двойной связи с ароматическим кольцом усиливает олефиновую полосу при  $1625\text{ см}^{-1}$ .

Полоса поглощения двойной связи, сопряженной с карбонильной группой, сдвигается приблизительно на  $30\text{ см}^{-1}$  в сторону низких частот; интенсивность поглощения при этом повышается. В *симм-цис*-структурах интенсивность олефиновой полосы может сравняться с полосой поглощения карбонильной группы. Симметричные *транс*-структуры имеют более слабое поглощение, чем *симм-цис*-структуры.

**Кумулированные олефины.** Системы с кумулированными двойными связями, как, например, в алленах ( $\text{>C=C=CH}_2$ ), поглощают около  $2000\text{—}1900\text{ см}^{-1}$ . Поглощение является результатом асимметричных валентных колебаний  $\text{C=C=C}$ . Эта полоса может рассматриваться как крайний случай поглощения экзоциклической двойной связи.

### *Валентные колебания олефиновых связей C—H*

Вообще любые полосы валентных колебаний C—H, находящиеся выше  $3000\text{ см}^{-1}$ , относятся к ароматическим, гетероароматическим, ацетиленовым или олефиновым системам. В этой области расположены также полосы валентных колебаний C—H малых циклов, таких, как циклопропан, и галогенированных алкильных групп. На частоту и интенсивность полос валентных колебаний C—H олефиновых соединений влияет характер замещения. Для структур, в которых может проявляться взаимодействие валентных колебаний, при достаточном разрешении наблюдаются мультиплетные полосы. Например, винильная группа дает три близлежащие полосы валентных колебаний C—H. Две из них возникли в результате симметричных и асимметричных валентных колебаний концевых связей C—H, а третья — в результате валентного колебания связи C—H при соседнем атоме углерода.

### *Деформационные колебания олефиновых связей C—H*

Олефиновые связи C—H могут деформироваться либо в плоскости двойной связи, либо перпендикулярно к ней. Деформационные колебания каждой связи C—H могут происходить либо в фазе, либо в противофазе друг относительно друга.

Отнесение частот было сделано лишь в случае нескольких наиболее характерных и надежных плоскостных деформационных колебаний. Поглощение винильной группы при  $1416\text{ см}^{-1}$

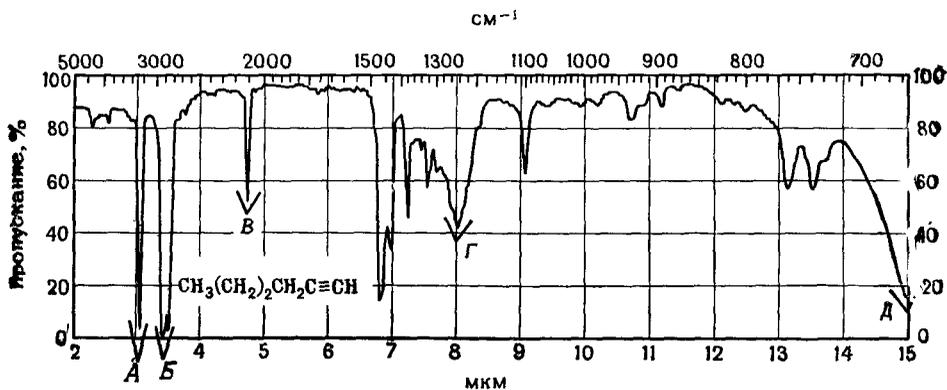


Рис. 11. Гексин-1,  $C_6H_{10}$  (м. в. 82,15,  $n_D^{20}$  1,3990, толщина кюветы 0,02 мм).

А—валентное колебание  $\equiv C-H$ ,  $3268\text{ см}^{-1}$ ; В—нормальное валентное колебание  $C-H$  (см. рис. 8),  $2941-2857\text{ см}^{-1}$ ; В—валентное колебание  $C\equiv C$ ,  $2110\text{ см}^{-1}$ ; Г—обертон деформационного колебания  $\equiv C-H$ ,  $1247\text{ см}^{-1}$ ; Д—основное деформационное колебание  $\equiv C-H$ ,  $< 667\text{ см}^{-1}$ .

обусловлено ножничным колебанием концевой метиленовой группы. Маятниковые колебания связей  $C-H$  *цис*-дизамещенных олефинов наблюдаются в той же области.

Наиболее характеристичными типами колебаний для олефиновых соединений являются внеплоскостные деформационные колебания  $C-H$  между  $1000$  и  $650\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы обычно самые сильные в спектре. Наиболее надежными для интерпретации являются полосы винильной и винилиденовой групп, а также *транс*-дизамещенных олефинов. Примеры олефиновых полос поглощения представлены в табл. III—V приложения В.

В алленовых структурах обнаружена сильная полоса поглощения около  $850\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к веерным колебаниям группы  $=CH_2$ . Можно также наблюдать первый оберток этой полосы. Спектры некоторых соединений с олефиновыми связями приведены в приложении А: трихлорэтилен (спектр № 12) и тетрахлорэтилен (спектр № 13).

### Ацетиленовые углеводороды (алкины)

В ацетиленовых углеводородах имеются два типа валентных колебаний:  $C\equiv C$  и  $C-H$ . Для ацетилена и его монопроизводных характеристична также полоса поглощения, обусловленная деформационными колебаниями  $C-H$ . Спектр на рис. 11 типичен для алкина с концевой тройной связью.

### *Валентные колебания $C\equiv C$*

Слабая полоса валентных колебаний  $C\equiv C$  ацетиленовых соединений наблюдается в области  $2260\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ . Для самого ацетилена и его симметрично-замещенных производных валентные колебания  $C\equiv C$  в ИК-спектре не проявляются из-за симметрии молекулы. В ИК-спектрах монозамещенных ацетиленов эта полоса наблюдается в области  $2140\text{--}2100\text{ см}^{-1}$ . Дзамещенные ацетилены, в которых заместители различны, поглощают около  $2260\text{--}2190\text{ см}^{-1}$ . Если заместители имеют одинаковую массу или оказывают одинаковое мезомерное или индуктивное влияние, то полосы могут быть настолько слабыми, что не будут проявляться в ИК-спектре. Из-за симметрии концевая тройная связь дает более сильную полосу, чем внутренняя (псевдосимметрия). Интенсивность полосы валентных колебаний  $C\equiv C$  увеличивается при сопряжении с карбонильной группой.

### *Валентные колебания $C\text{—}H$*

Валентные колебания  $C\text{—}H$  в спектрах монозамещенных ацетиленов проявляются в области  $3333\text{--}3267\text{ см}^{-1}$ . Это сильная полоса, и она уже, чем полосы колебаний связанных гидроксильных или аминогрупп, наблюдающиеся в той же области.

### *Деформационные колебания $C\text{—}H$*

Деформационные колебания  $C\text{—}H$  ацетилена и его монопроизводных дают сильную широкую полосу поглощения в области  $700\text{--}610\text{ см}^{-1}$ . Первый обертона деформационного колебания  $C\text{—}H$  проявляется в виде слабой широкой полосы в области  $1370\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ .

### **Моноядерные ароматические углеводороды**

Наиболее интенсивные и наиболее информативные полосы в спектрах ароматических соединений наблюдаются в области низких частот между  $900$  и  $675\text{ см}^{-1}$ . Эти сильные полосы поглощения возникают в результате внеплоскостных деформационных колебаний связей  $C\text{—}H$  цикла. Полосы плоскостных колебаний проявляются в области  $1300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ . Скелетные колебания, включая колебания  $C\text{—}C$  цикла, имеют поглощение в областях  $1600\text{--}1585$  и  $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ . Полосы скелетных колебаний часто проявляются в виде дублетов в зависимости от природы заместителя в цикле.

Полосы валентных колебаний  $C\text{—}H$  в ароматических соединениях наблюдаются между  $3100$  и  $3000\text{ см}^{-1}$ .

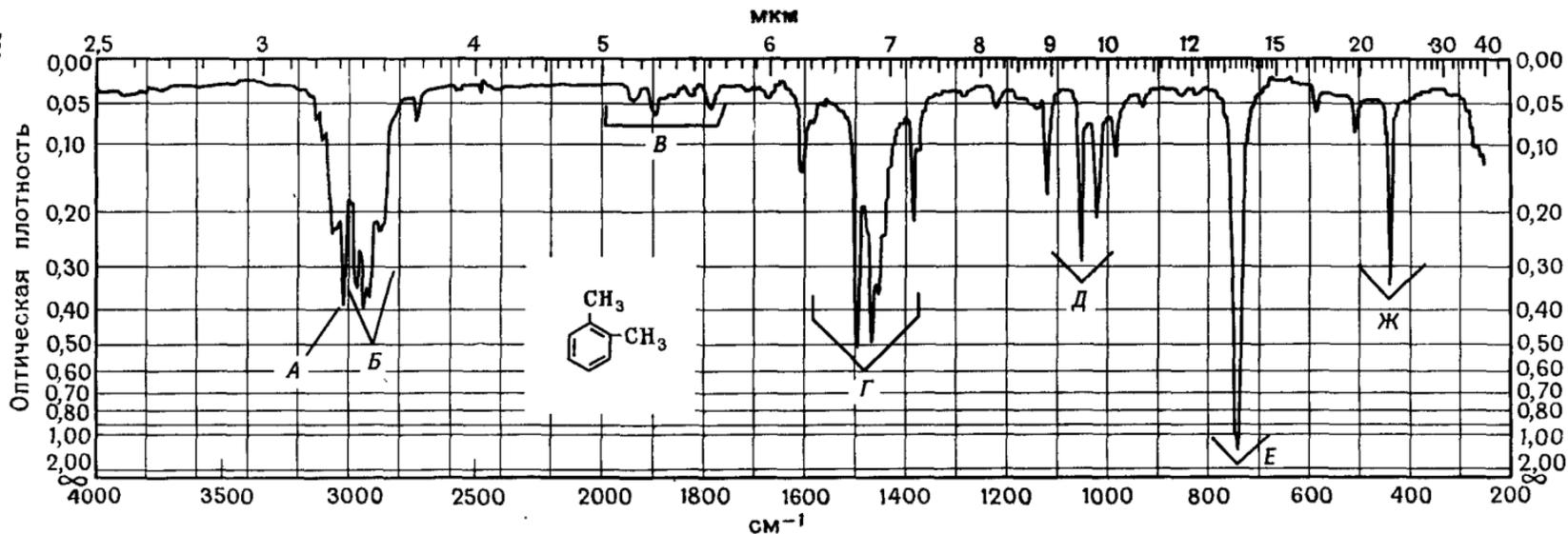


Рис. 12. *o*-Ксилол,  $\text{C}_8\text{H}_{10}$  [м. в. 106,17, т. кип. 143,5—144,5 °С,  $n_D^{20}$  1,4998 (лит.), жидкая пленка между окнами кюветы].

*A*—валентное колебание ароматических С—Н, 3008  $\text{cm}^{-1}$ ; *B*—валентные колебания С—Н метильной группы, 2965, 2938, 2918, 2875  $\text{cm}^{-1}$  (см рис. 8); *B*—обертона или составные полосы, 2000—1667  $\text{cm}^{-1}$  (см. рис. 14); *Г*—валентные колебания  $\text{C}\equiv\text{C}$  кольца, 1605, 1495, 1466  $\text{cm}^{-1}$ ; *Д*—плоскостные деформационные колебания С—Н, 1052, 1022  $\text{cm}^{-1}$ ; *Е*—внеплоскостное деформационное колебание С—Н, 742  $\text{cm}^{-1}$ ; *Ж*—внеплоскостное деформационное колебание  $\text{C}\equiv\text{C}$  кольца, 438  $\text{cm}^{-1}$ .

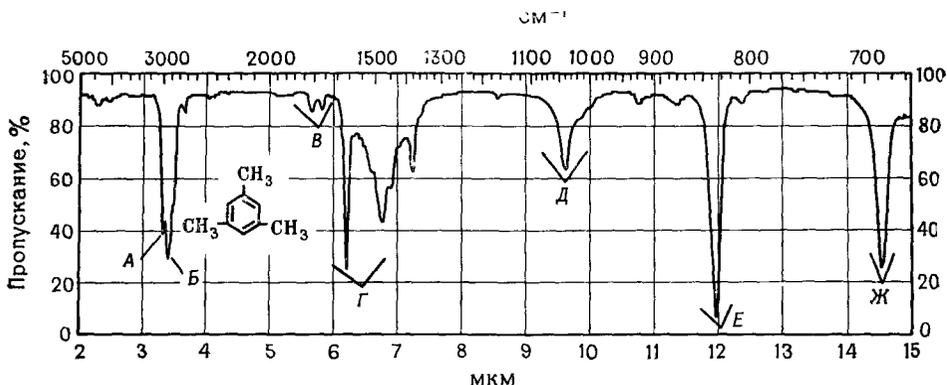


Рис. 13. Мезитилен,  $C_9H_{12}$  (м в. 120,20, т. кип. 163—166 °С, жидкая пленка между окнами кюветы).

А—валентное колебание ароматического С—Н,  $3003\text{ см}^{-1}$ ; Б—валентные колебания метильных С—Н,  $2924, 2874\text{ см}^{-1}$ ; В—обертон или составные полосы,  $2000\text{—}1667\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 14); Г—валентные колебания  $C\equiv C$  кольца,  $1610, 1475\text{ см}^{-1}$ ; Д—плоскостное деформационное колебание С—Н,  $1038\text{ см}^{-1}$ ; Е—внеплоскостное деформационное колебание С—Н,  $837\text{ см}^{-1}$ ; Ж—внеплоскостное деформационное колебание  $C\equiv C$  кольца,  $687\text{ см}^{-1}$ .

Слабые полосы составных частот и обертонов проявляются в области  $2000\text{—}1650\text{ см}^{-1}$ . Вид полос обертонов характеризует тип замещения в цикле. Полосы обертонов и составных частот очень слабые, поэтому их легче наблюдать в толстом слое веществ. Спектры на рис. 12 и 13 типичны для ароматических (бензольных) соединений.

По спектрам часто можно установить положение заместителей в бензольном кольце (рис. 14). Эта методика ограничивается малой интенсивностью рассматриваемых полос (обертонов или составных частот). Если в этой области имеется сильная полоса поглощения (например, карбонильная, см. ниже), то она маскирует слабые полосы обертонов.

### Внеплоскостные деформационные колебания С—Н

Внеплоскостные деформационные колебания соседних атомов водорода в бензольном кольце, происходящие в фазе, сильно взаимодействуют между собой. Поэтому положение этих полос поглощения характеризует число соседних атомов водорода в кольце. Часто эти полосы интенсивны и могут быть использованы для количественного определения относительной концентрации изомеров в смесях.

Отнесение полос внеплоскостных деформационных колебаний С—Н в спектрах замещенных бензолов приведено на диаграм-

мах характеристических групповых частот (приложение Б). Это отнесение обычно надежно для алкилзамещенных бензолов, но при интерпретации спектров соединений, в которых полярные группы связаны непосредственно с кольцом (например, нитробензолы, ароматические кислоты или их амиды и эфиры), необходимо соблюдать осторожность.

Полоса поглощения, которая часто проявляется в спектрах замещенных бензолов около  $710-675\text{ см}^{-1}$ , обусловлена внеплоскостными деформационными колебаниями кольца. Некоторые спектры, типичные для ароматических соединений, приведены в приложении А: бензол (спектр № 4), инден (спектр № 8), диэтилфталат (спектр № 21) и *m*-ксилол (спектр № 6).

### Полиядерные ароматические соединения

Полиядерные ароматические соединения, подобно моноядерным, имеют характеристические полосы поглощения в трех областях спектра.

Валентные колебания связей С—Н в ароматических соединениях и скелетные колебания имеют полосы поглощения в той же области, что и моноядерные ароматические соединения. Наиболее характеристичные полосы поглощения полиядерных ароматических соединений связаны с внеплоскостными деформационными колебаниями С—Н, расположенными в области  $900-675\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы могут быть коррелированы с числом соседних атомов водорода в кольце. Например, большинство  $\beta$ -замещенных нафталинов имеют три полосы поглощения за счет внеплоскостных колебаний С—Н; они соответствуют колебаниям изолированного атома водорода и двух соседних атомов водорода одного кольца и колебаниям четырех соседних атомов водорода другого кольца. Ниже

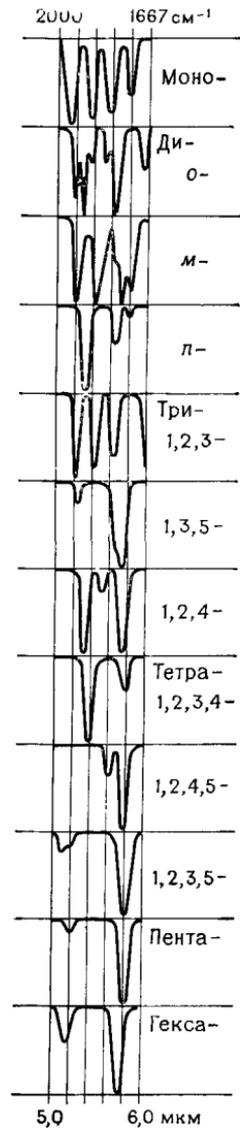


Рис. 14. Схематическое изображение области  $2000-1667\text{ см}^{-1}$ , в которой наблюдаются полосы поглощения производных бензола всех возможных типов замещения [19]

приведены внеплоскостные деформационные колебания С—Н  $\beta$ -замещенных нафталинов (в  $\text{см}^{-1}$ ):

Изолированный атом водорода	862—835
Два соседних атома водорода	835—805
Четыре соседних атома водорода	760—735

В спектрах  $\alpha$ -производных нафталина полосы для изолированного атома водорода и двух соседних атомов водорода  $\beta$ -нафталинов заменяются полосой, относящейся к колебаниям трех соседних атомов водорода. Эта полоса находится в области 810—785  $\text{см}^{-1}$ .

В результате деформационных колебаний кольца могут появляться дополнительные полосы. Положение полос для нафталинов и других полиядерных ароматических соединений с большим числом заместителей приведено в книгах Кольхапа [12] и Конлея [28г].

### Спирты и фенолы

Характеристические полосы, наблюдаемые в спектрах спиртов и фенолов, обусловлены валентными колебаниями О—Н и С—О. Эти колебания чувствительны к образованию водородной связи. Валентные колебания С—О и деформационные колебания О—Н не являются независимыми, так как они взаимодействуют с колебаниями соседних групп. Несколько типичных спектров спиртов и фенолов представлены на рис. 15—17.

### Валентные колебания О—Н

Несвязанная или «свободная» гидроксильная группа спиртов и фенолов дает сильную полосу поглощения в области 3650—3584  $\text{см}^{-1}$ . Резкая полоса «свободной» гидроксильной группы наблюдается только в газовой фазе или в сильно разбавленных растворах в неполярных растворителях. Возможность образования межмолекулярных водородных связей увеличивается с концентрацией раствора, что вызывает появление дополнительных полос при более низких частотах (3550—3200  $\text{см}^{-1}$ ) за счет интенсивности полосы «свободной» гидроксильной группы. Рис. 18 иллюстрирует этот эффект. На нем показаны полосы поглощения в области валентных колебаний О—Н для двух различных концентраций циклогексилкарбинола в четыреххлористом углероде. Для сравнений подобного рода необходимо изменять толщину кюветы и концентрацию таким образом, чтобы для каждой концентрации в пучке света находилось одинаковое число поглощающих молекул. Полоса при 3623  $\text{см}^{-1}$  обусловлена мономером, а широкая полоса около 3333  $\text{см}^{-1}$  — «полимерными» структурами.

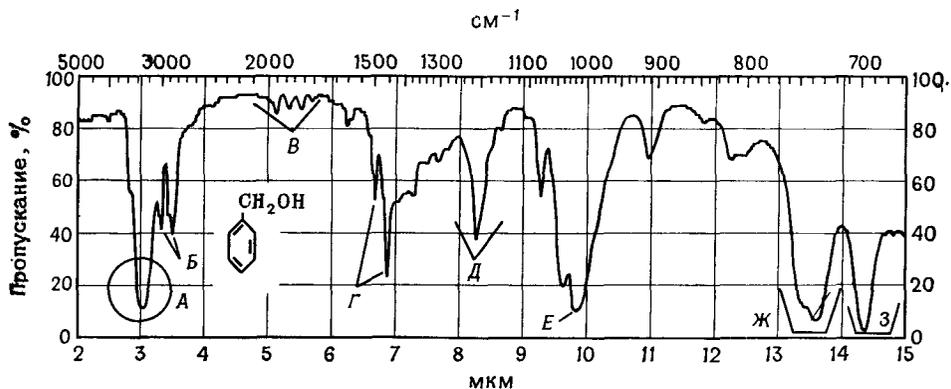


Рис 15. Бензиловый спирт,  $C_7H_8O$  (м. в. 106,13, т. кип. 203—205 °С, жидкая пленка между окнами кюветы).

А—валентное колебание группы О—Н, связанной межмолекулярной водородной связью,  $3300\text{ см}^{-1}$ ; Б—валентные колебания С—Н: ароматические,  $2985\text{ см}^{-1}$ ; метиленовые,  $2857\text{ см}^{-1}$ ; В—обертона или составные полосы,  $2000\text{--}1667\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 14); Г—валентные колебания  $C^{=}$ С кольца,  $1497, 1453\text{ см}^{-1}$ , перекрывающиеся ножничными колебаниями  $CH_2$ ,  $\sim 1471\text{ см}^{-1}$ ; Д—плоскостное деформационное колебание С—Н,  $1208\text{ см}^{-1}$ ; Е—валентное колебание С—О первичного спирта (см. табл. II),  $1017\text{ см}^{-1}$ ; Ж—внеплоскостные деформационные колебания ароматических С—Н,  $735\text{ см}^{-1}$ ; З—деформационное колебание  $C^{=}$ С кольца,  $697\text{ см}^{-1}$ .

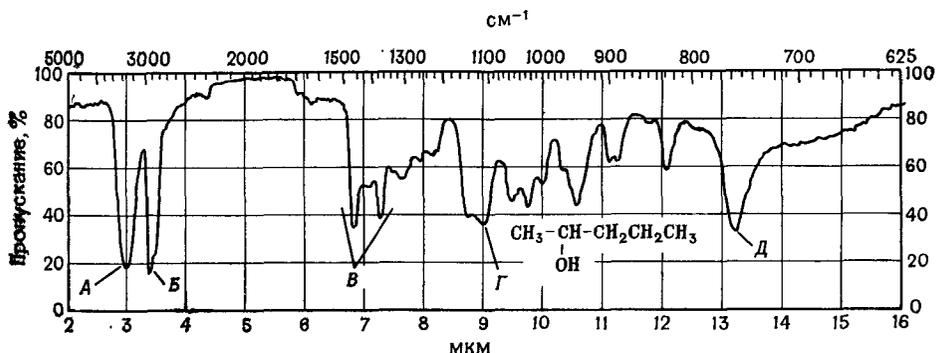


Рис 16. Пентанол-2,  $C_5H_{12}O$  (м. в. 88,14, т. кип. 119,6 °С, толщина кюветы 0,01 мм).

А—валентное колебание группы О—Н, связанной межмолекулярной водородной связью,  $3333\text{ см}^{-1}$ ; Б—валентное колебание С—Н (см. рис. 8),  $2907\text{ см}^{-1}$ ; В—деформационные колебания С—Н (см. рис. 8),  $1460, 1361\text{ см}^{-1}$ ; Г—валентное колебание С—О (см. табл. II)  $1101\text{ см}^{-1}$ ; Д—маятниковое колебание группы  $CH_2$  (см. рис. 8),  $757\text{ см}^{-1}$ .

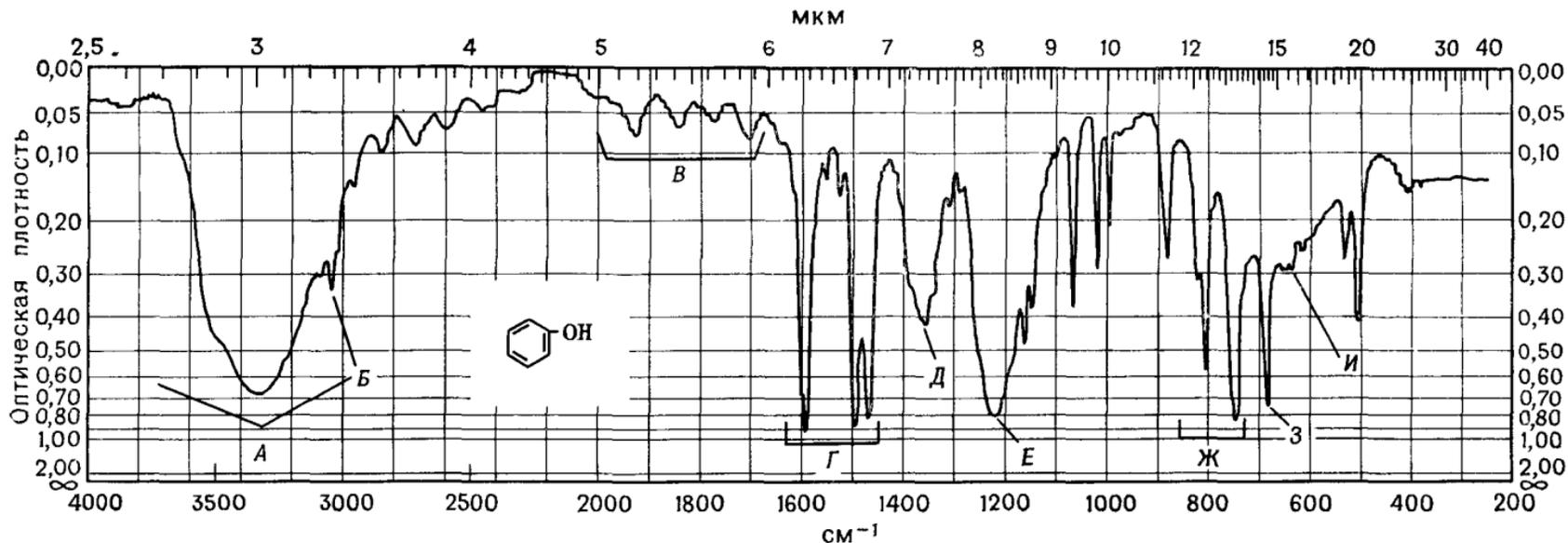


Рис. 17. Фенол,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  [м. в. 94,11. т. пл.  $42,5^\circ\text{C}$ , т. кип.  $181,8^\circ\text{C}$  (лит.), расплав между окнами кюветы].

A—широкая полоса валентного колебания группы O—H, связанной межмолекулярной водородной связью,  $3333\text{ см}^{-1}$ ; B—валентные колебания ароматических C—H,  $3045\text{ см}^{-1}$ ; C—обертон или составные полосы (см. рис. 14),  $2000\text{—}1667\text{ см}^{-1}$ ; D—валентные колебания  $\text{C}\equiv\text{C}$  кольца,  $1580, 1495, 1468\text{ см}^{-1}$ ; E—плоскостное деформационное колебание O—H,  $1359\text{ см}^{-1}$ ; Z—валентное колебание C—O,  $1223\text{ см}^{-1}$ ; Ж—внеплоскостные деформационные колебания C—H,  $805, 745\text{ см}^{-1}$ ; З—внеплоскостные деформационные колебания  $\text{C}\equiv\text{C}$  кольца,  $685\text{ см}^{-1}$ ; И—широкая полоса внеплоскостного деформационного колебания группы O—H, связанной водородной связью, около  $650\text{ см}^{-1}$

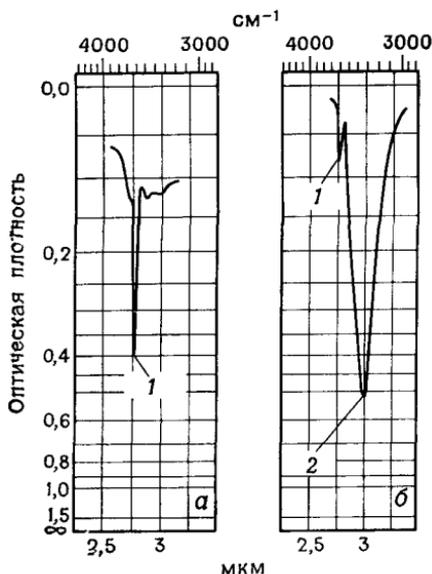
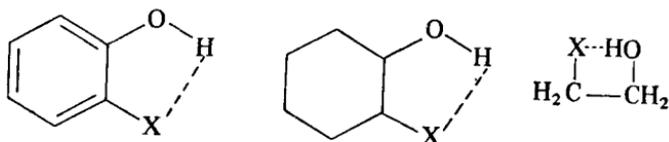


Рис. 18. ИК-спектр в области валентных колебаний О—Н раствора циклогексилкарбинола в  $\text{CCl}_4$

*a*—0,03 М (толщина кюветы 0,406 мм), *б*—1,00 М (толщина кюветы 0,014 мм), 1—«свободная»; 2—связанная межмолекулярной водородной связью

Часто, когда гидроксильная группа находится по соседству с группой—акцептором протонов (X), наблюдается слабая внутримолекулярная водородная связь:



Акцептором протонов может быть гетероатом или группа, содержащая  $\pi$ -электроны например двойная связь. Связи такого типа вызывают небольшое смещение полос поглощения в низкочастотную область 3600—3436  $\text{см}^{-1}$  по сравнению со «свободной» группой ОН. Обычно полоса резкая, но может быть и слегка уширенной. Образование внутримолекулярной связи не зависит существенно от концентрации. Для исследования внутримолекулярной водородной связи, которой не мешала бы межмолекулярная водородная связь, как правило, используют растворы в четыреххлористом углероде при концентрациях ниже 0,005 М. Необходимо также высокое разрешение.

В спектрах таких соединений, как метилсалицилат или *o*-оксиацетофенон, у которых имеется сильная внутримолекулярная связь, наблюдается широкая полоса около  $3077\text{ см}^{-1}$  со средней или большой интенсивностью.

В таких структурах, как 2,6-ди-*трет*-бутилфенол, где стерические факторы препятствуют образованию водородных связей, никакой полосы связанной гидроксильной группы не проявляется даже в спектре чистого (неразбавленного) вещества (в дальнейшем термин «чистый» будет подразумевать неразбавленный образец. — *Прим. ред.*).

### Валентные колебания C—O

Валентные колебания C—O в спиртах и фенолах дают сильную полосу в области  $1260\text{—}1000\text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания C—O взаимодействуют с валентными колебаниями соседней связи C—C; поэтому в первичных спиртах это колебание лучше описывать как асимметричное валентное колебание C—C—O. Форма колебания усложняется при разветвлении и при наличии двойной связи в  $\alpha,\beta$ -положении к гидроксильной группе. Эти эффекты для ряда вторичных спиртов представлены ниже (чистые образцы):

Метилэтилкарбинол	$1105\text{ см}^{-1}$
Метилизопропилкарбинол	$1091\text{ см}^{-1}$
Метилфенилкарбинол	$1073\text{ см}^{-1}$
Метилвинилкарбинол	$1058\text{ см}^{-1}$
Дифенилкарбинол	$1014\text{ см}^{-1}$

Области поглощения различных типов спиртов приведены в табл. II (чистые образцы).

Пасты, таблетки или расплавы фенолов поглощают при  $1390\text{—}1330$  и  $1260\text{—}1180\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы, очевидно, являются результатом взаимодействия между деформационными колебаниями O—H и валентными колебаниями C—O. Низкочастотная полоса сильнее. В растворах обе полосы сдвигаются в сторону низких частот. Спектр на рис. 17 был получен в расплаве для демонстрации высокой степени ассоциации.

### Деформационные колебания O—H

Плоскостные деформационные колебания O—H наблюдаются в обычной области  $1420\text{—}1330\text{ см}^{-1}$ . В первичных и вторичных спиртах плоскостные деформационные колебания O—H взаимодействуют с веерными колебаниями C—H, давая две полосы: первую при  $1420\text{ см}^{-1}$ , вторую при  $1330\text{ см}^{-1}$ . Для идентификации эти полосы имеют очень небольшое значение. Третичные спирты, в которых нет взаимодействия, дают в этой области

Таблица II

## Поглощение спиртовой группы С—О [28в, 40]

Тип спирта	Область поглощения, см <sup>-1</sup>
(1) Насыщенный третичный	1205—1124
(2) Вторичный, высокосимметричный	
(1) Насыщенный вторичный	1124—1087
(2) $\alpha$ -Ненасыщенный или циклический третичный	
(1) Вторичный $\alpha$ -ненасыщенный	1085—1050
(2) Вторичный, алициклический (5- или 6-членный цикл)	
(3) Насыщенный первичный	
(1) Третичный с несколькими ненасыщенными группами в $\alpha$ -положении	< 1050
(2) Вторичный ди- $\alpha$ -ненасыщенный	
(3) Вторичный $\alpha$ -ненасыщенный и $\alpha$ -разветвленный	
(4) Вторичный, алициклический (7- или 8-членный цикл)	
(5) Первичный, $\alpha$ -ненасыщенный и (или) $\alpha$ -разветвленный	

одну полосу, положение которой зависит от прочности водородной связи.

В спектрах спиртов и фенолов, полученных в жидком состоянии, проявляется широкая полоса поглощения в области 769—650 см<sup>-1</sup>, обусловленная внеплоскостными деформационными колебаниями связанной гидроксильной группы. Некоторые спектры, типичные для спиртов, приведены в приложении А: этиловый спирт (спектр № 16) и метиловый спирт (спектр № 15).

## Простые эфиры, эпокси и перекиси

## Валентные колебания С—О

Характеристические полосы поглощения простых эфиров в ИК-области связаны с валентными колебаниями системы С—О—С. Поскольку ее колебания не сильно отличаются от колебаний системы С—С—С, совпадение областей валентных колебаний можно было ожидать. Однако колебания системы, содержащей атом кислорода, приводят к большему изменению дипольного момента, поэтому ИК-полосы поглощения эфиров более интенсивны. Валентные колебания С—О—С в эфирах, так же как валентные колебания С—О в спиртах, взаимодействуют с другими колебаниями молекулы. Спектр на рис. 19

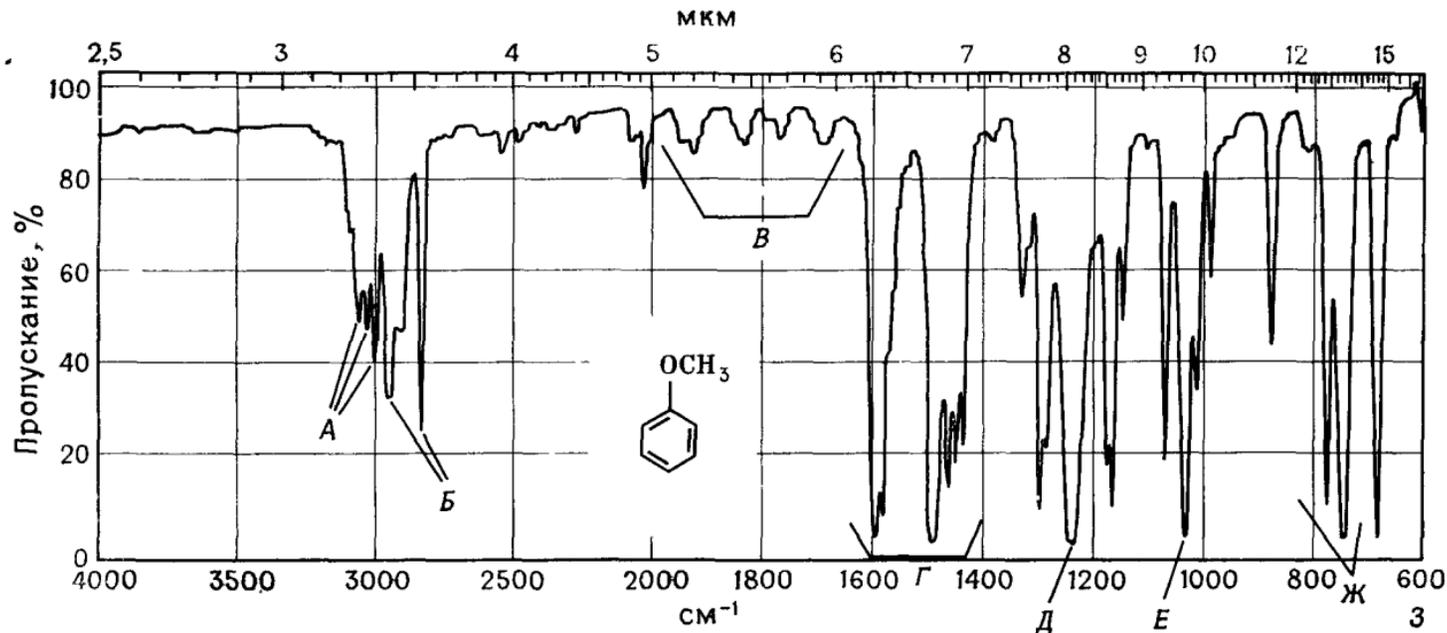


Рис. 19. Анизол,  $C_7H_8O$  (жидкая пленка между окнами кюветы).

*A*—валентные колебания ароматических  $C-H$ ,  $3060, 3030, 3000\text{ см}^{-1}$ ; *B*—валентные колебания метильных  $C-H$ ,  $2950, 2835\text{ см}^{-1}$ ; *V*—область обертонов или составных частот,  $2000-1650\text{ см}^{-1}$  (см. рис. 14); *G*—валентные колебания  $C\equiv C$  кольца,  $1590, 1480\text{ см}^{-1}$ ; *D*—асимметричное валентное колебание  $C-O-C$ ,  $1245\text{ см}^{-1}$ ; *E*—симметричное валентное колебание  $C-O-C$ ,  $1030\text{ см}^{-1}$ ; *Ж*—внеплоскостные деформационные колебания  $C-H$ ,  $800-740\text{ см}^{-1}$ ; *З*—внеплоскостные деформационные колебания  $C\equiv C$  кольца,  $680\text{ см}^{-1}$ .

типичен для арилалкилового эфира. Кроме того, в приложении А приведены спектры этилового эфира (спектр № 22) и *n*-диоксана (циклического эфира) (спектр № 23).

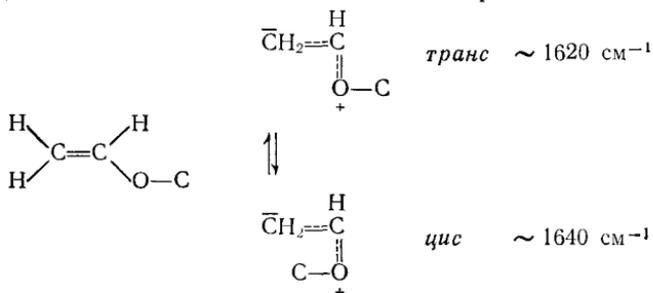
В спектрах алифатических эфиров наиболее характеристой полосой поглощения является сильная полоса в области 1150—1085 см<sup>-1</sup>, обусловленная асимметричными валентными колебаниями С—О—С; эта полоса обычно наблюдается около 1125 см<sup>-1</sup>. Полоса симметричных валентных колебаний, как правило, слабая, и ее легче наблюдать в КР-спектре.

Группа С—О—С в шестичленном цикле поглощает при той же частоте, что и в ациклических эфирах. С уменьшением размера цикла полоса асимметричного валентного колебания С—О—С все более сдвигается в сторону меньших частот, в то время как полоса симметричного валентного колебания С—О—С (пульсационная частота цикла) сдвигается в сторону больших частот.

Разветвление цепи при углеродном атоме, соседнем с атомом кислорода, приводит к расщеплению полосы С—О—С. В спектре изопропилового эфира в области 1170—1114 см<sup>-1</sup> проявляется триpletная структура, причем главный максимум находится при 1114 см<sup>-1</sup>.

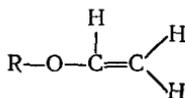
В спектрах арилалкиловых эфиров полоса асимметричного валентного колебания С—О—С проявляется в области 1275—1200 см<sup>-1</sup>, а полоса симметричного валентного колебания — около 1075—1020 см<sup>-1</sup>. В виниловых эфирах сильная полоса поглощения, связанная с асимметричным валентным колебанием С—О—С, наблюдается в области 1225—1200 см<sup>-1</sup>, а полоса симметричного валентного колебания — в области 1075—1020 см<sup>-1</sup>. Такое смещение полосы асимметричных колебаний в арилалкиловых и виниловых эфирах удовлетворительно объясняется резонансом, который приводит к усилению связи С—О.

Полосы валентных колебаний С=C в виниловых эфирах наблюдаются в области 1660—1610 см<sup>-1</sup>. Эта полоса имеет большую интенсивность по сравнению с полосой валентных колебаний С=C в олефинах. Часто она проявляется в виде дублета, что связано с поглощением поворотных изомеров:



Вследствие копланарности *транс*-изомера в нем достигается максимальный резонанс и тем самым заметно уменьшается двоевязность олефинового фрагмента. Стерические затруднения в *цис*-изомере уменьшают резонанс.

В результате веерных колебаний СН в спектрах олефинов с двойной связью в конце цепи проявляются две полосы: одна около  $1000\text{ см}^{-1}$ , другая около  $909\text{ см}^{-1}$ . В спектрах виниловых эфиров эти полосы из-за резонанса смещены в сторону меньших частот:



Веерное колебание концевой группы  $\text{CH}_2$ ,  $813\text{ см}^{-1}$

Веерное колебание группы СН в *транс*-положении,  $960\text{ см}^{-1}$

В спектрах перекисей алкилов и арилов наблюдается полоса поглощения в области  $1198\text{—}1176\text{ см}^{-1}$ . Перекиси ацилов и ароиллов дают две карбонильные полосы в области  $1818\text{—}1754\text{ см}^{-1}$ . Появление двух полос объясняется механическим взаимодействием между валентными колебаниями двух карбонильных групп.

Полоса симметричного валентного или пульсационного колебания эпокисного кольца, когда все связи в цикле растягиваются или сжимаются в фазе, наблюдается около  $1250\text{ см}^{-1}$ . Другая полоса, относящаяся к асимметричному валентному колебанию, при котором связь С—С растягивается одновременно с сокращением связи С—О, проявляется в области  $950\text{—}810\text{ см}^{-1}$ . Третья полоса, названная «полосой  $12\text{ мкм}$ », проявляется в области  $840\text{—}750\text{ см}^{-1}$ . Полоса валентных колебаний С—Н эпокисного кольца наблюдается в области  $3050\text{—}2990\text{ см}^{-1}$ .

## Кетоны

### Валентные колебания $\text{C}=\text{O}$

Кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты, эфиры карбоновых кислот, лактоны, галогенангидриды и ангидриды кислот, амиды и лактамы дают сильную полосу поглощения в области  $1870\text{—}1540\text{ см}^{-1}$ , связанную с валентными колебаниями группы  $\text{C}=\text{O}$ . Относительно постоянное положение этой полосы, высокая интенсивность и отсутствие в этой области мешающих полос делают ее наиболее легко узнаваемой в ИК-спектре (эту полосу часто называют «карбонильной полосой». — *Прим. ред.*).

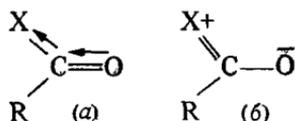
Положение полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  в указанном интервале определяется следующими факторами: 1) физическим

состоянием, 2) электрическим влиянием и влиянием масс соседних заместителей, 3) сопряжением, 4) наличием водородных связей (внутри- и межмолекулярных) и 5) напряжением цикла. Рассмотрение этих факторов дает большую информацию об окружении карбонильной группы.

При обсуждении этих эффектов обычно за «нормальную» частоту поглощения карбонильной группы принимается частота  $1715 \text{ см}^{-1}$ , проявляющаяся в спектрах чистого (без растворителя) образца насыщенного алифатического кетона. Изменения в окружении карбонильной группы могут либо повышать, либо понижать частоту поглощения по сравнению с «нормальной». Типичный спектр кетона приведен на рис. 20.

В спектрах растворов в неполярных растворителях частота полосы поглощения карбонильной группы повышена по сравнению со спектрами чистого вещества. Полярные растворители понижают частоту поглощения. Эти колебания не превышают  $25 \text{ см}^{-1}$ .

Замещение алкильной группы насыщенного алифатического кетона гетероатомом (X) смещает карбонильную полосу. Направление смещения зависит от того, какой эффект преобладает: индуктивный (а) или резонансный (б):



Индуктивный эффект уменьшает длину связи  $\text{C}=\text{C}$  и тем самым увеличивает ее силовую постоянную и частоту поглощения. Резонансный эффект увеличивает длину связи  $\text{C}=\text{O}$  и уменьшает частоту поглощения.

Поглощение некоторых классов соединений, содержащих карбонильную группу, представлено в табл. III.

Сопряжение с двойной углерод-углеродной связью приводит к делокализации  $\pi$ -электронов обеих ненасыщенных групп. Делокализация  $\pi$ -электронов карбонильной группы уменьшает двоесвязность  $\text{C}=\text{O}$ , в результате полоса поглощения наблюдается при более низких частотах. При сопряжении с олефиновой или фенильной группой полоса поглощения проявляется в области  $1685\text{--}1666 \text{ см}^{-1}$ . Дополнительное сопряжение может вызвать дальнейшее небольшое уменьшение частоты. Влияние сопряжения проиллюстрировано рис. 21.

Стерические эффекты, которые уменьшают копланарность сопряженной системы, понижают и сопряжение. В отсутствие стерических затруднений сопряженная система будет стремиться принять плоскую конформацию. Так,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны

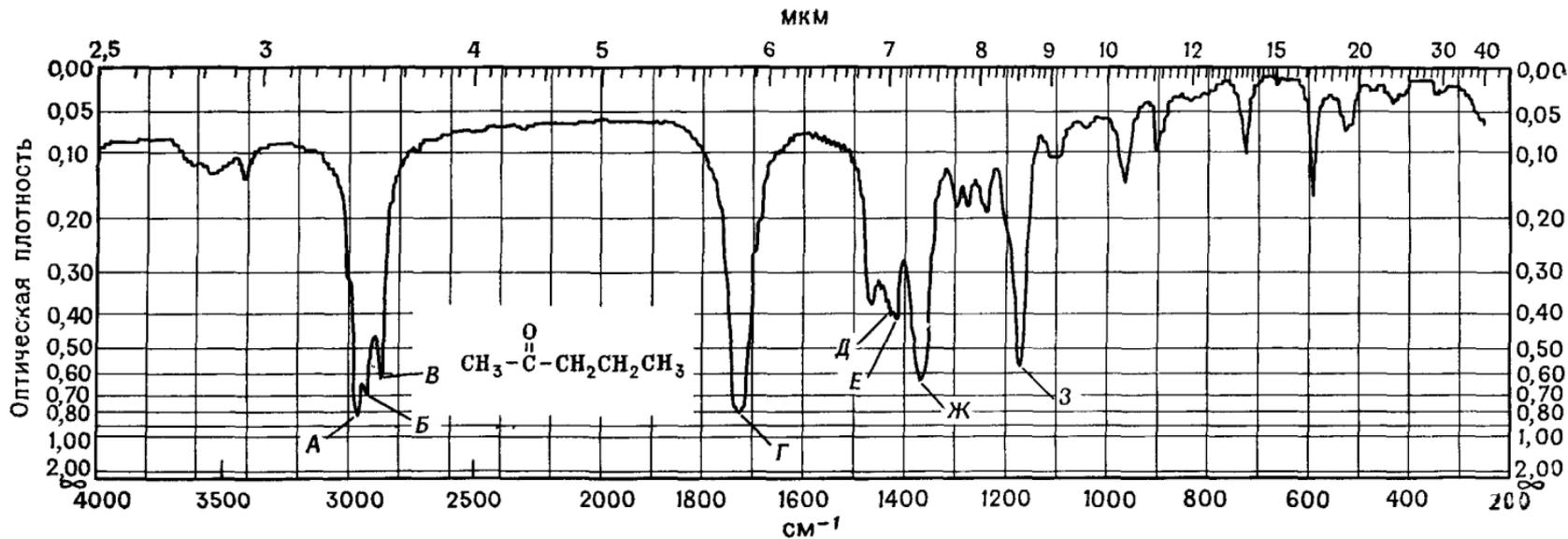


Рис 20. Пентанон-2,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  (м. в. 86,13, т. кип.  $101^\circ\text{C}$ , жидкая пленка между окнами кюветы).

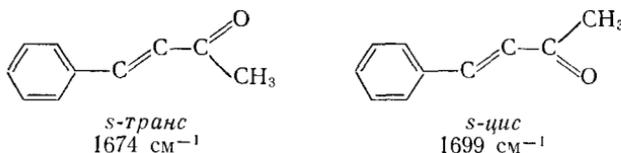
А— $\nu_{as}$ , метил,  $2955\text{ см}^{-1}$ ; Б— $\nu_{as}$ , метилен,  $2930\text{ см}^{-1}$ ; В— $\nu_s$ , метил,  $2866\text{ см}^{-1}$ ; Г—нормальное валентное колебание  $\text{C}=\text{O}$ ,  $1725\text{ см}^{-1}$  (см на стр. 173 определение нормальной частоты поглощения карбонильной группы); Д— $\delta_{as}$ ,  $\text{CH}_3$ , около  $1430\text{ см}^{-1}$  (см табл I приложения В); Е— $\delta_s$ ,  $\text{CH}_2$ , около  $1430\text{ см}^{-1}$  (см. табл. II приложения В); Ж— $\delta_s$ ,  $\text{CH}_3$  в группе  $\text{CH}_3\text{CO}$ ,  $1370\text{ см}^{-1}$  (см. табл I приложения В); З—валентные и деформационные колебания  $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$ ,  $1172\text{ см}^{-1}$ .

Таблица III

## Поглощение карбонильной группы в различных соединениях R(CO)X

X	Преобладает индуктивный эффект X $\nu_{C=O}$ (см <sup>-1</sup> )
Cl	1815—1785
F	~ 1869
Br	1812
ОН (мономер)	1760
OR	1750—1735
X	Преобладает резонансный эффект X $\nu_{C=O}$ (см <sup>-1</sup> )
NH <sub>2</sub>	1695—1650
S	1720—1690

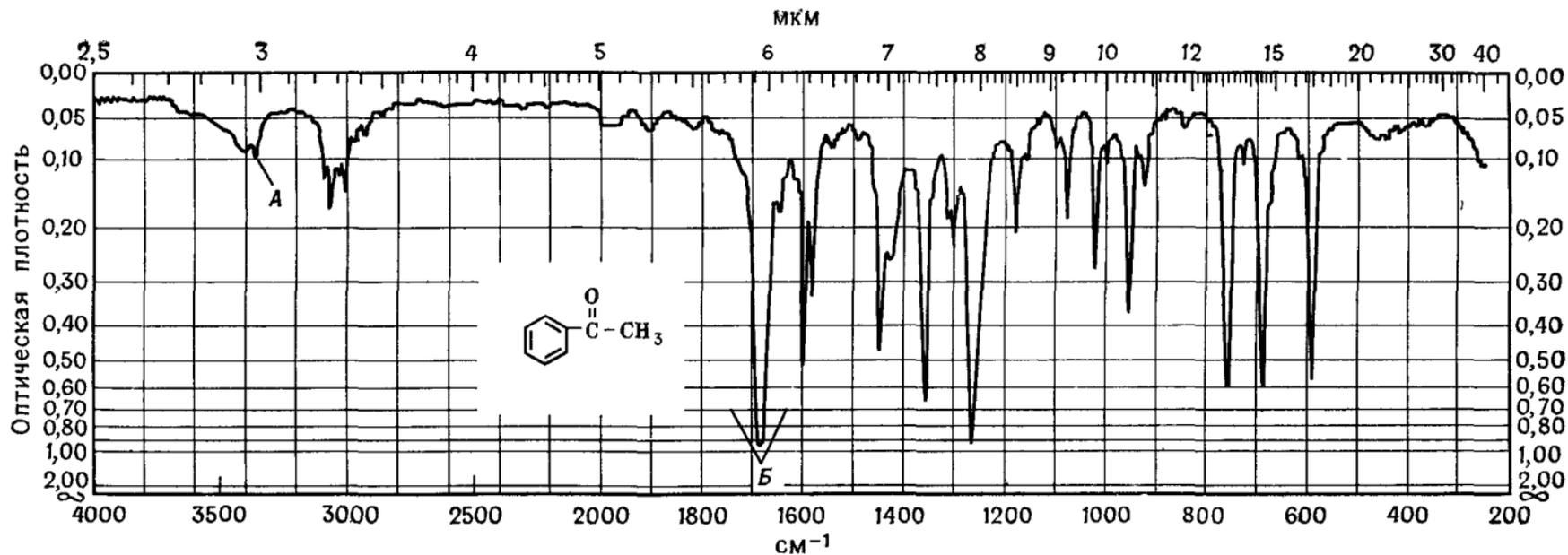
могут существовать в *s-цис*- и *s-транс*-конформациях. Когда присутствуют обе формы, наблюдается поглощение каждой из них. Поглощение бензальацетона в сероуглероде может служить одним из примеров; при комнатной температуре в нем присутствуют как *s-цис*-, так и *s-транс*-формы:



Поглощение связи C=C, находящейся в сопряжении с карбонильной группой, проявляется при более низких частотах, чем поглощение изолированной двойной связи; интенсивность полосы поглощения для сопряженной двойной связи, включенной в *s-транс*-систему, выше, чем для изолированной двойной связи.

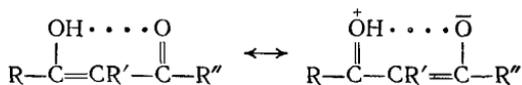
Межмолекулярные водородные связи между кетонами и гидроксилсодержащим растворителем, таким, как метиловый спирт, вызывают небольшое уменьшение частоты поглощения карбонильной группы. Например, чистый образец метилэтилкетона поглощает при 1715 см<sup>-1</sup>, а его 10%-ный раствор в метаноле — при 1706 см<sup>-1</sup>.

$\beta$ -Дикетоны обычно существуют в виде смеси таутомерных форм: кетонной и енольной. В спектрах енольной формы сопряженных кетонов нормальная полоса поглощения не проявляется.



Р и с. 21. Ацетофенон,  $C_8H_8O$  [м. в. 120,15, т. кип. 202 °С (лит.), жидкая пленка между окнами кюветы].  
 А—обертон валентного колебания  $C=O$ ,  $3350\text{ см}^{-1}$  (частота удвоена по сравнению с основным тоном  $C=O$ ), Б—валентное колебание  $C=O$ ,  $1683\text{ см}^{-1}$  (более низкая частота по сравнению с частотой на рис. 20 обусловлена сопряжением с фенильной группой).

Вместо нее наблюдается широкая полоса в области 1640—1580 см<sup>-1</sup>, во много раз более интенсивная, чем нормальная. Такая интенсивная и смещенная полоса является результатом образования внутримолекулярной водородной связи, причем полученная структура стабилизируется резонансом:



Жидкий ацетилацетон при 40 °С содержит 64% енольной формы, которая дает полосу поглощения при 1613 см<sup>-1</sup>. Кетоформа и небольшое количество енольной формы, не связанной водородной связью, могут вызвать появление двух полос с центром около 1725 см<sup>-1</sup>. Предполагается также, что причиной появления этого дублета может быть взаимодействие между двумя карбонильными группами кетоформы. Полоса валентных колебаний O—H енольной группы выглядит как широкая слабая полоса при 3000—2700 см<sup>-1</sup>.

В спектрах α-дикетонных, у которых карбонильные группы формально сопряжены, проявляется одиночная полоса поглощения вблизи частоты, наблюдаемой для соответствующего монокетона. Диацетил поглощает при 1718 см<sup>-1</sup>, а дибензоил — при 1681 см<sup>-1</sup>. Сопряжение в α-дикетонах не проявляется, и группы C=O в α-дикетонах не взаимодействуют, как, например, соответствующие группы в ангидридах кислот (см. ниже).

Хиноны, в которых обе карбонильные группы находятся в одном цикле, поглощают в области 1690—1655 см<sup>-1</sup>. При увеличении цепи сопряжения, когда карбонильные группы входят в разные циклы, полоса поглощения смещается в область 1655—1635 см<sup>-1</sup>.

Для ациклических α-хлоркетонных наблюдаются две полосы поглощения, что обусловлено вращательной изомерией. Когда атом хлора расположен вблизи атома кислорода, его отрицательное поле отталкивает неспаренные электроны атома кислорода, увеличивая тем самым силовую постоянную связи C=O. Такая конформация дает полосу поглощения при более высокой частоте (1745 см<sup>-1</sup>), чем та, при которой карбонильный кислород и атом хлора удалены друг от друга (1725 см<sup>-1</sup>). В жестких молекулах, подобных монокетостероидам, α-галогенирование приводит либо к экваториальному, либо к аксиальному замещению. В экваториальном положении атом галогена оказывается вблизи карбонильной группы, и «эффект поля» вызывает увеличение частоты валентного колебания C=O. В изомере, в котором атом галогена находится в аксиальном положении и удален от карбонильной группы, никакого сдвига не наблюдается.

В циклических кетонах угол связи  влияет на ча-

стоту полосы поглощения карбонильной группы. На валентное колебание  $C=O$  безусловно воздействуют валентные колебания соседних связей  $C-C$ . В ациклических кетонах и в кетонах с шестичленным циклом этот угол равен  $\sim 120^\circ$ . В напряженных циклах, в которых угол меньше  $120^\circ$ , взаимодействие с валентными колебаниями связей  $C-C$  увеличивает энергию, необходимую для возбуждения валентного колебания  $C=O$ , и тем самым увеличивает частоту соответствующей полосы поглощения. Циклогексанон поглощает при  $1715 \text{ см}^{-1}$ , циклопентанон — при  $1751 \text{ см}^{-1}$ , а циклобутанон — при  $1775 \text{ см}^{-1}$ .

Валентные и деформационные колебания  $C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C$

Кетоны имеют в области  $1300-1100 \text{ см}^{-1}$  полосы поглощения умеренной интенсивности, обусловленные валентными и

деформационными колебаниями  $C-C-C$  в группе  $C-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C$ . Полоса может представлять собой мультиплет. Для алифатических кетонов эта полоса наблюдается в области  $1230-1100 \text{ см}^{-1}$ ; ароматические кетоны поглощают в более высокочастотной части спектрального интервала, принятого в качестве характеристического для этой группы.

Спектры бутанона-2 (метилэтилкетона) (спектр № 18), ацетона (спектр № 17) и циклогексанона (спектр № 19), приведенные в приложении А, иллюстрируют поглощение кетонов.

### Альдегиды

Спектр 2-фенилпропионового альдегида, иллюстрирующий особенности поглощения, типичные для альдегидов, изображен на рис. 22.

### Валентные колебания $C=O$

Полоса поглощения карбонильной группы в спектрах альдегидов находится в области несколько более высоких частот, чем в соответствующих метилкетонах. В алифатических альдегидах она находится около  $1740-1720 \text{ см}^{-1}$ . Поглощение альдегидной группы реагирует на структурные изменения таким же образом, как и поглощение кетонной группы. Электроотрицательные заместители у  $\alpha$ -углеродного атома увеличивают частоту

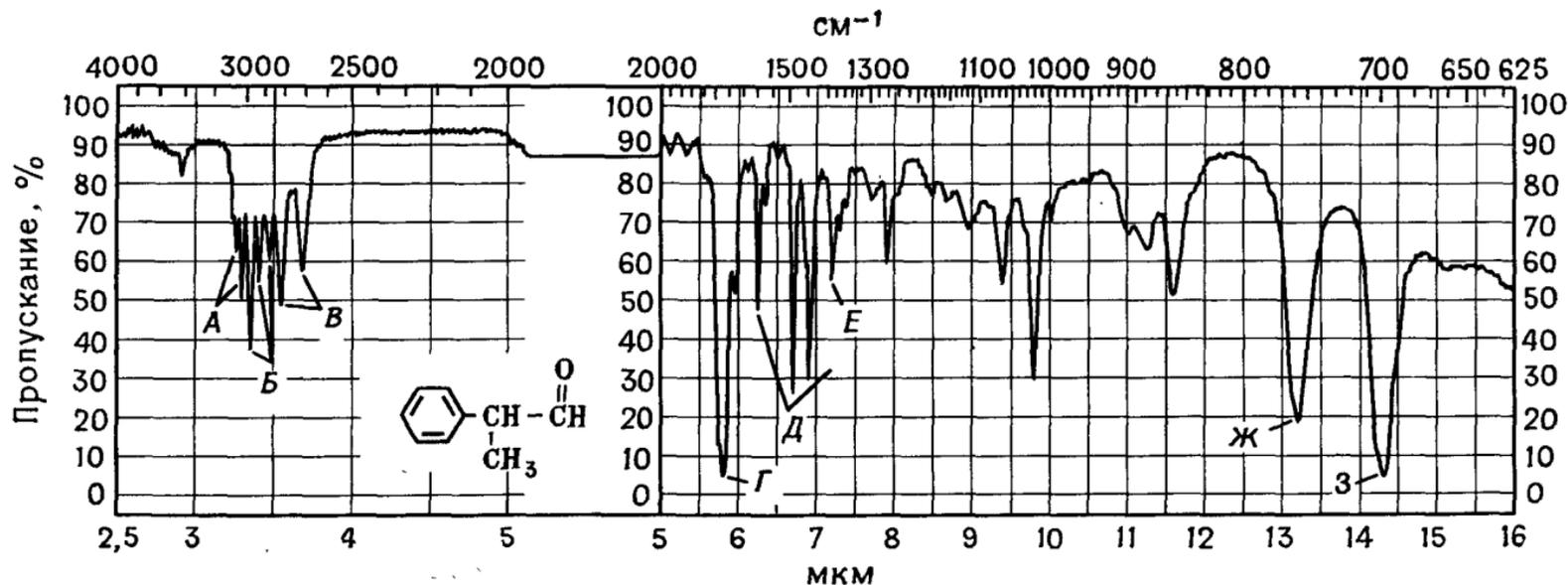


Рис. 22 2-Фенилпропионовый альдегид,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ , технический (м. в. 134,18,  $n_D^{20}$  1,5201, т. кип. 82—84 °C/10 мм, жидкая пленка).

*A*—ароматические, 3077, 3040  $\text{cm}^{-1}$  (см. рис. 12); *B*—алифатические, 2985, 2941, 2874  $\text{cm}^{-1}$  (см. рис. 8 и 12); *B*—валентные колебания альдегидной группы C—H, 2825, 2717  $\text{cm}^{-1}$  (дублет обусловлен резонансом Ферми с обертоном полосы *E*); *Г*—нормальное валентное колебание альдегидной группы C=O, 1730  $\text{cm}^{-1}$  (валентное колебание сопряженной карбонильной группы должно быть около 1700  $\text{cm}^{-1}$ , например в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ); *Д*—валентные колебания  $\text{C}\equiv\text{C}$  кольца, 1600, 1497, 1453  $\text{cm}^{-1}$ ; *E*—деформационное колебание альдегидной группы C—H, 1389  $\text{cm}^{-1}$ ; *Ж*—внеплоскостное деформационное колебание C—H, 749  $\text{cm}^{-1}$ ; *З*—внеплоскостное деформационное колебание C—C, 699  $\text{cm}^{-1}$ . От *A* до *B*—валентные колебания C—H.

ту поглощения карбонильной группы. Уксусный альдегид поглощает при  $1730\text{ см}^{-1}$ , а трихлоруксусный альдегид — при  $1768\text{ см}^{-1}$ . Сопряжение с ненасыщенными группировками, как, например, в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных или ароматических альдегидах, понижает частоту поглощения карбонильной группы.  $\alpha,\beta$ -Ненасыщенные и ароматические альдегиды поглощают в области  $1710\text{—}1685\text{ см}^{-1}$ . Внутримолекулярная водородная связь, такая, как у салицилового альдегида, смещает полосу поглощения в сторону более низких частот. Салициловый альдегид поглощает при  $1666\text{ см}^{-1}$ .  $\alpha$ -Диальдегиды, подобно  $\alpha$ -дикетонам, имеют только одну полосу поглощения карбонильной группы без всякого смещения относительно нормального положения полосы поглощения для моноальдегида.

### Валентные колебания С—Н

В спектрах большинства альдегидов полосы валентных колебаний С—Н альдегидной группы расположены в области  $2830\text{—}2695\text{ см}^{-1}$ . В этой области часто наблюдаются две полосы умеренной интенсивности. Появление двух полос объясняется резонансом Ферми между основным колебанием С—Н альдегидной группы и первым обертоном деформационного колебания С—Н альдегидной группы, который обычно проявляется около  $1390\text{ см}^{-1}$ . Для альдегидов, у которых полоса деформационных колебаний С—Н заметно смещена относительно  $1390\text{ см}^{-1}$ , наблюдается только одна полоса валентных колебаний С—Н.

Некоторые ароматические альдегиды с сильными электроотрицательными группами в орто-положении могут поглощать даже при  $2900\text{ см}^{-1}$ .

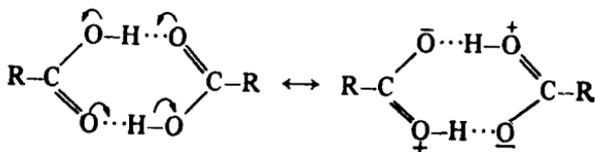
Полоса поглощения средней интенсивности около  $2720\text{ см}^{-1}$  в сочетании с полосой поглощения карбонильной группы является хорошим доказательством наличия альдегидной группы.

Частоты, при которых наблюдаются полосы поглощения метильной и метиленовой групп, связанных с карбонильной группой, представлены в табл. I и II приложения В.

### Карбоновые кислоты

#### Валентные колебания О—Н

В жидком или твердом состоянии и в растворах в  $\text{CCl}_4$  при концентрациях выше  $0,01\text{ М}$  карбоновые кислоты существуют в виде димеров благодаря сильным водородным связям:



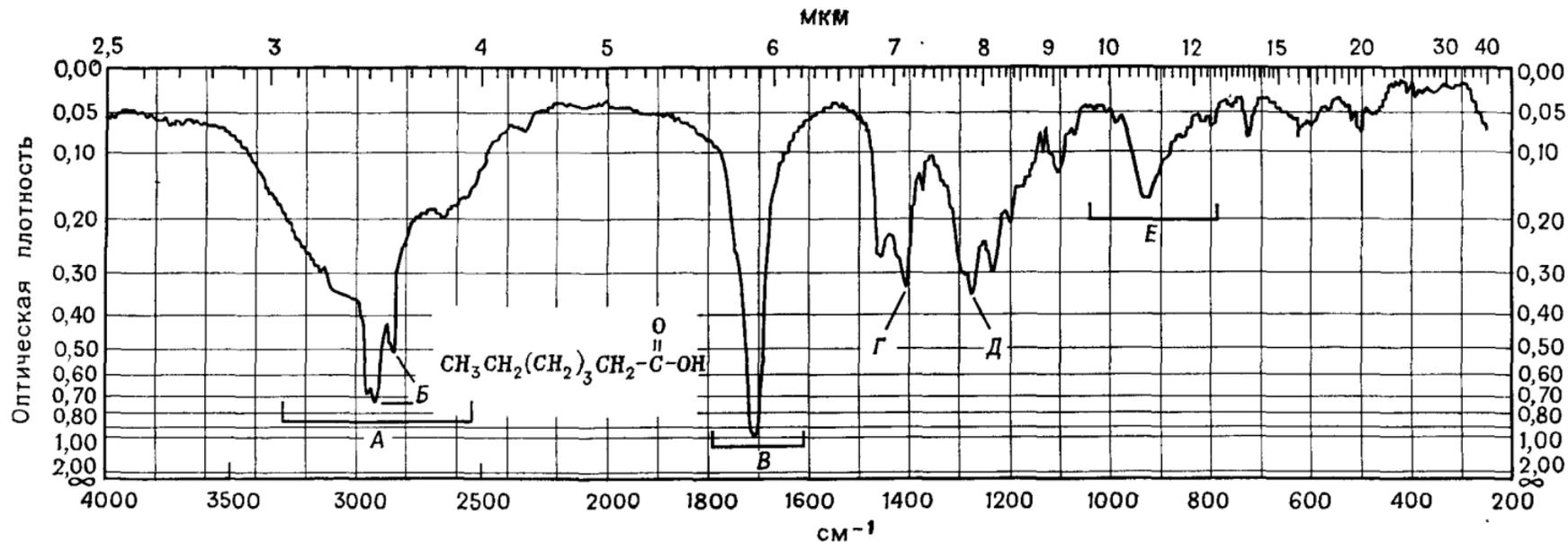


Рис. 23. Гептановая кислота,  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$  (м. в. 130,19, т. кип.  $215^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1,4221, жидкая пленка между окнами кюветы).

А—широкая полоса валентных колебаний O—H,  $3300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ ; Б—валентные колебания C—H (см. рис. 8),  $2950, 2920, 2850\text{ см}^{-1}$  (перекрывается полосой валентных колебаний O—H); В—нормальное валентное колебание димерной карбоксильной группы C=O,  $1715\text{ см}^{-1}$ ; Г—плоскостное деформационное колебание C—O—H,  $1408\text{ см}^{-1}$ ; Д—валентное колебание C—O, димер,  $1280\text{ см}^{-1}$ ; Е—внеплоскостное деформационное колебание O—H,  $930\text{ см}^{-1}$ . На полосах Г и Д сказывается взаимодействие C—O—H.

Исключительная прочность водородных связей объясняется большим вкладом ионной резонансной структуры. Из-за сильного связывания валентные колебания свободной гидроксильной группы (около  $3520 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдаются только в очень разбавленных растворах в неполярных растворителях или в газовой фазе, причем образуется смесь мономера и димера.

Димеры карбоновых кислот обнаруживают очень широкую интенсивную полосу валентных колебаний  $\text{O—H}$  в области  $3300—2500 \text{ см}^{-1}$ . Более слабые полосы валентных колебаний  $\text{C—H}$  обычно накладываются на широкую полосу  $\text{O—H}$ . Тонкая структура, наблюдаемая со стороны низкочастотного края широкой полосы  $\text{O—H}$ , соответствует обертонам и составным частотам основных полос, наблюдающихся при более низких частотах. Спектр типичной алифатической карбоновой кислоты представлен на рис. 23.

Другие структуры с сильными водородными связями, как, например,  $\beta$ -дикетоны, также поглощают в области  $3300—2500 \text{ см}^{-1}$ , но их поглощение обычно менее интенсивно. Кроме того, полосы валентных колебаний группы  $\text{C=O}$  в соединениях, подобных  $\beta$ -дикетонам, смещены в сторону низких частот по сравнению с карбоновыми кислотами.

Карбоновые кислоты могут связываться межмолекулярными водородными связями с эфирами, например с диоксаном или тетрагидрофураном, или с другими растворителями, которые могут действовать как акцепторы протонов. Спектры, снятые в таких растворах, имеют полосу поглощения связанной гидроксильной группы около  $3100 \text{ см}^{-1}$ .

### *Валентные колебания $\text{C=O}$*

Полосы валентных колебаний карбонильной группы кислот значительно более интенсивны, чем полосы валентных колебаний кетонной карбонильной группы. Мономеры насыщенных алифатических кислот поглощают около  $1760 \text{ см}^{-1}$ .

Димеризованные карбоксильные группы имеют центр симметрии, и поэтому в ИК-области проявляется полоса поглощения только асимметричного валентного колебания  $\text{C=O}$ . Полоса поглощения группы  $\text{C=O}$ , связанной водородными связями и ослабленной за счет резонанса, смещается в область более низких частот по сравнению с мономером. Карбонильная группа в димеризованных насыщенных алифатических кислотах поглощает в области  $1720—1706 \text{ см}^{-1}$ . Внутримолекулярная водородная связь уменьшает частоту валентного колебания карбонильной группы в большей степени, чем межмолекулярная связь. Например, салициловая кислота имеет полосу поглощения при  $1665 \text{ см}^{-1}$ , в то время как *n*-оксибензойная кислота — при  $1680 \text{ см}^{-1}$ .

Ненасыщенные группировки в сопряжении с карбонильной группой кислоты лишь в незначительной степени уменьшают частоту полосы поглощения как мономерной, так и димерной форм. Вообще в спектрах  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот и кислот с сопряженными арильными заместителями обнаруживается полоса поглощения димера в области  $1710\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ . При удлинении цепи сопряжения за пределы  $\alpha,\beta$ -положения происходит очень небольшое дополнительное смещение полосы поглощения карбонильной группы.

Замещение в  $\alpha$ -положении электроотрицательными группами, такими, как галогены, приводит к некоторому увеличению частоты поглощения  $\text{C}=\text{O}$  ( $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$ ). Спектры кислот с галогенами в  $\alpha$ -положении, полученные в чистом образце или в растворе, имеют из-за вращательной изомерии двойные полосы карбонильной группы (эффект поля). Полоса с более высокой частотой соответствует конформации, в которой атом галогена и карбонильная группа сближены.

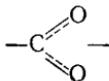
#### *Валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ и деформационные колебания $\text{O}=\text{H}$*

В спектрах карбоновых кислот проявляются две полосы соответственно около  $1320\text{--}1210$  и около  $1440\text{--}1395\text{ см}^{-1}$ , получающиеся в результате валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  и деформационных колебаний  $\text{O}=\text{H}$ . На обеих полосах в какой-то степени отражается взаимодействие между валентными колебаниями  $\text{C}=\text{O}$  и внеплоскостными деформационными колебаниями  $\text{C}=\text{O}=\text{H}$ . Наиболее интенсивная для димеров полоса в области  $1315\text{--}1280\text{ см}^{-1}$  обычно рассматривается как полоса валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  и в спектрах жирных кислот с длинной цепью обычно проявляется в виде дублета. Полоса деформационных колебаний  $\text{C}=\text{O}=\text{H}$  около  $1440\text{--}1395\text{ см}^{-1}$  имеет умеренную интенсивность и наблюдается в той же области, что и ножничные колебания группы  $\text{CH}_2$ , присоединенной к карбонильной группе.

Одна из характеристических полос в спектре димерных карбоновых кислот возникает в результате внеплоскостных деформационных колебаний связанной гидроксильной группы. Эта полоса проявляется в спектре около  $920\text{ см}^{-1}$  и характеризуется большой шириной и средней интенсивностью.

#### **Карбоксилат-анион**

Карбоксилат-анион имеет две сильно взаимодействующие углерод-кислородные связи с длиной связи, промежуточной между  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{O}$ :



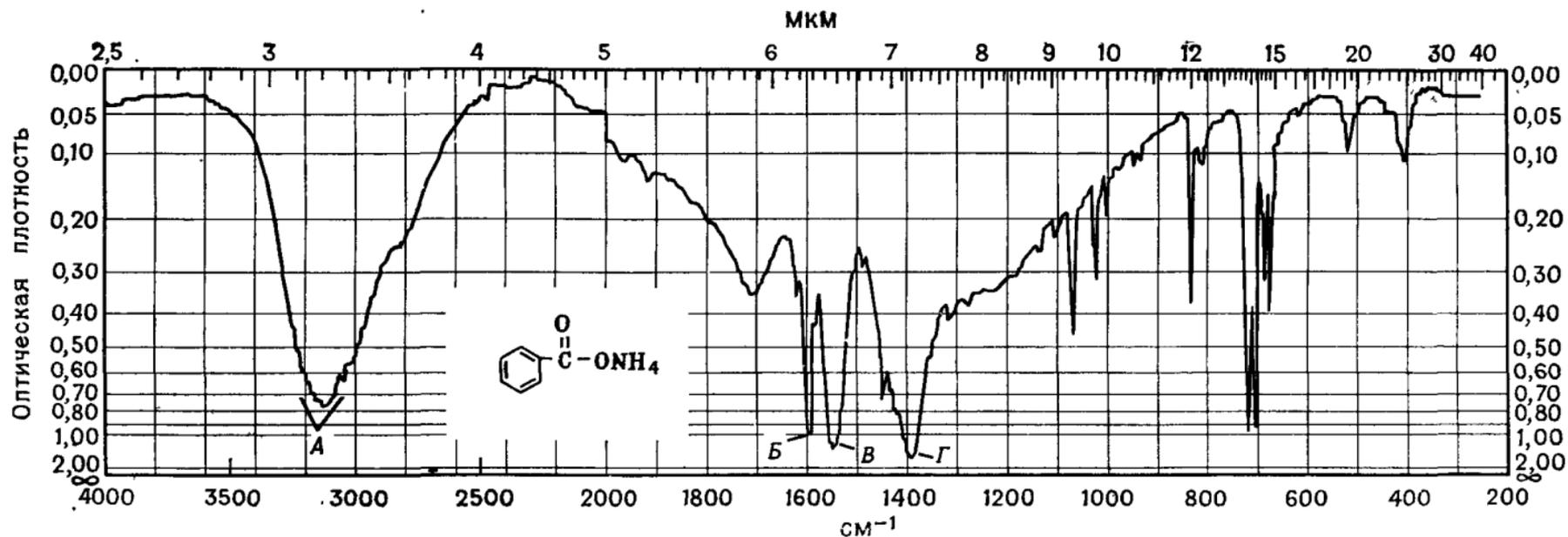


Рис. 24. Бензоат аммония,  $C_7H_9NO_2$  (м. в. 139,15, т. пл. 198—200 °С, таблетка с КВг).

А—валентные колебания N—H и C—H,  $3600-2500\text{ см}^{-1}$ ; Б—асимметричное валентное колебание карбоксилат-аниона  $C(=O)_2^-$ ,  $1600\text{ см}^{-1}$ ;  
 В—валентные колебания  $C=C$  кольца,  $1550\text{ см}^{-1}$ ; Г—симметричное валентное колебание карбоксилат-аниона  $C(=O)_2^-$ ,  $1385\text{ см}^{-1}$

Карбоксилат-ион дает две полосы: сильную полосу асимметричных валентных колебаний в области  $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  и более слабую полосу симметричных валентных колебаний около  $1400\text{ см}^{-1}$ .

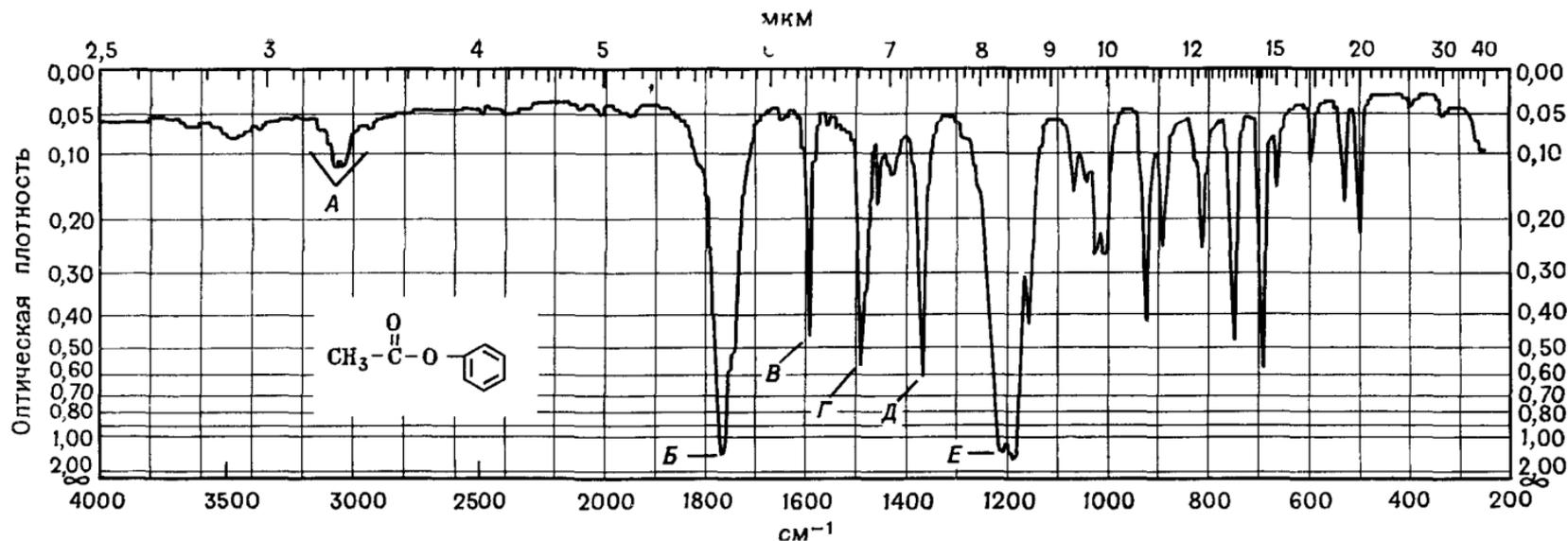
Преобразование карбоновой кислоты в соль может служить подтверждением кислотной структуры. Это удобно делать, добавляя третичный алифатический амин, например триэтиламин, к раствору карбоновой кислоты в хлороформе (в  $\text{CCl}_4$  реакция не идет). В спектре образовавшегося при этом карбоксилат-иона наряду с «аммонийной полосой» в области  $2700\text{--}2200\text{ см}^{-1}$  проявляются две характеристические полосы карбонильной группы. Полоса валентных колебаний  $\text{O—H}$ , разумеется, исчезает. Спектр бензоата аммония на рис. 24 демонстрирует большую часть этих особенностей.

### Сложные эфиры и лактоны

Сложные эфиры и лактоны имеют две сильные характеристические полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям  $\text{C=O}$  и  $\text{C—O}$ . Интенсивная полоса валентных колебаний карбонильной группы наблюдается при более высокой частоте, чем в спектрах нормальных кетонов. В силу электроноакцепторной природы соседнего атома кислорода (индуктивный эффект) силовая постоянная связи  $\text{C=O}$  увеличивается. Однако области, характерные для поглощения карбонильной группы в сложных эфирах и кетонах, могут перекрываться. Отличительным признаком сложных эфиров и лактонов является наличие сильной полосы валентных колебаний  $\text{C—O}$  в области, где для кетонов наблюдаются более слабые полосы. Карбонильные полосы эфиров и лактонов могут перекрываться с полосами кислот, но кислоты отличаются наличием полосы валентных колебаний  $\text{O—H}$  и полосы деформационных колебаний  $\text{O—H}$ , а также возможностью образовывать соли. В спектрах сложных эфиров положение карбонильной полосы зависит от окружения карбонильной группы таким же образом, как и в случае кетонов. Спектр фенилацетата на рис. 25 иллюстрирует наиболее важные и характерные полосы поглощения эфиров.

### Валентные колебания $\text{C=O}$

Полоса поглощения  $\text{C=O}$  насыщенных алифатических сложных эфиров (за исключением формиатов) находится в области  $1750\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения  $\text{C=O}$  формиатов,  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных и ариловых эфиров находятся в области  $1730\text{--}1715\text{ см}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение цепи сопряжения практически не влияет на частоту поглощения карбонильной группы.



Р и с. 25. Фенилацетат,  $C_8H_8O_2$  (м. в. 136,15, т. кип. 64—66 °C/5 мм, жидкая пленка между окнами кюветы).

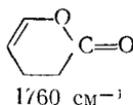
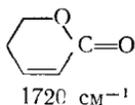
*A*—валентные колебания ароматических  $C-H$ ,  $3070, 3040\text{ см}^{-1}$ ; *B*—валентное колебание  $C=O$ ,  $1770\text{ см}^{-1}$ ; эта частота выше, чем частота валентных колебаний нормальной эфирной группы  $C=O$  (около  $1740\text{ см}^{-1}$ , см табл. III), из-за сопряжения фенильной группы с кислородом спирта; сопряжение арильной или другой ненасыщенной группы с карбонильной группой понижает частоту валентных колебаний  $C=O$  по сравнению с нормальной (например, бензоаты поглощают около  $1724\text{ см}^{-1}$ ); *B*—валентные колебания  $C=C$  кольца,  $1593\text{ см}^{-1}$ ; *Г*— $\delta_{ас}$ ,  $CH_3$ ,  $1493\text{ см}^{-1}$  (см табл. I приложения В); *Д*— $\delta_{с}$ ,  $CH_3$ ,  $1360\text{ см}^{-1}$  (см табл. I приложения В); *E*—валентное колебание ацетатной группы  $CC(=O)-O$ ,  $1190\text{ см}^{-1}$ ; эта частота ниже, чем частота валентных колебаний нормальных эфиров уксусной кислоты (около  $1240\text{ см}^{-1}$ ), из-за сопряжения с фенильным кольцом.

В спектрах виниловых или фениловых эфиров с ненасыщенными группами по соседству с группой С—О наблюдается заметное увеличение частоты поглощения карбонильной группы наряду с понижением частоты группы С—О. Винилацетат поглощает при  $1776\text{ см}^{-1}$ , а фенилацетат — при  $1770\text{ см}^{-1}$ .

Замещение  $\alpha$ -водородных атомов галогеном приводит к увеличению частоты валентного колебания С=О. Этиловый эфир трихлоруксусной кислоты поглощает при  $1770\text{ см}^{-1}$ .

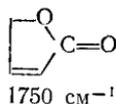
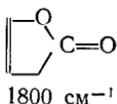
В  $\alpha$ -диэфирах и  $\alpha$ -кетоксидах, как и в  $\alpha$ -дикетонах, либо нет никакого взаимодействия между двумя карбонильными группами, либо оно мало, так что в этом случае наблюдается нормальная полоса поглощения в области  $1755\text{—}1740\text{ см}^{-1}$ . В спектрах  $\beta$ -кетоксидах, где может происходить енолизация, полоса поглощения проявляется около  $1650\text{ см}^{-1}$  благодаря тому, что эфирная карбонильная группа связывается водородной связью с енольной гидроксильной группой.

Карбонильная полоса у насыщенных  $\delta$ -лактонов (шестичленные циклы) наблюдается в той же самой области, что и в случае несопряженных эфиров с неразветвленной цепью. Ненасыщенные группировки в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе уменьшают частоту карбонильной полосы, а ненасыщенные группировки в  $\beta$ -положении к группе —О— увеличивают ее.



$\alpha$ -Пироны часто дают две полосы поглощения карбонильной группы в области  $1775\text{—}1715\text{ см}^{-1}$ , возможно, вследствие резонанса Ферми.

Насыщенные  $\gamma$ -лактоны (пятичленные циклы) поглощают при больших частотах, чем эфиры или  $\delta$ -лактоны:  $1795\text{—}1760\text{ см}^{-1}$ ;  $\gamma$ -валеролактон поглощает при  $1770\text{ см}^{-1}$ . Введение ненасыщенной группировки в молекулу  $\gamma$ -лактона влияет на положение полосы поглощения карбонильной группы точно так же, как и в  $\delta$ -лактонах.



В ненасыщенных лактонах, в которых двойная связь находится по соседству с —О—, наблюдается сильная полоса поглощения С=С в области  $1685\text{—}1660\text{ см}^{-1}$ .

### Валентные колебания C—O

«Валентные колебания C—O» эфиров фактически состоят из двух взаимодействующих асимметричных колебаний: C—C(=O)—O и O—C—C, причем последнее важнее. Эти полосы наблюдаются в области 1300—1000 см<sup>-1</sup>. Соответствующие симметричные колебания имеют меньшее значение. Валентные колебания C—O не так надежны для корреляций, как валентные колебания C=O.

Полоса C—C(=O)—O насыщенных эфиров, за исключением ацетатов, имеет высокую интенсивность и расположена в области 1210—1163 см<sup>-1</sup>. Она часто шире и интенсивнее, чем полоса валентных колебаний C=O. В спектрах ацетатов насыщенных спиртов проявляется полоса при 1240 см<sup>-1</sup>. Винил- и фенилацетаты поглощают при более низкой частоте: 1190—1140 см<sup>-1</sup> (см., например, рис. 25). Валентное колебание групп C—C(=O)—O эфиров  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот дает мультиплетные полосы в области 1300—1160 см<sup>-1</sup>. Эфиры ароматических кислот сильно поглощают в области 1310—1250 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания такого же типа в лактонах проявляются в области 1250—1111 см<sup>-1</sup>.

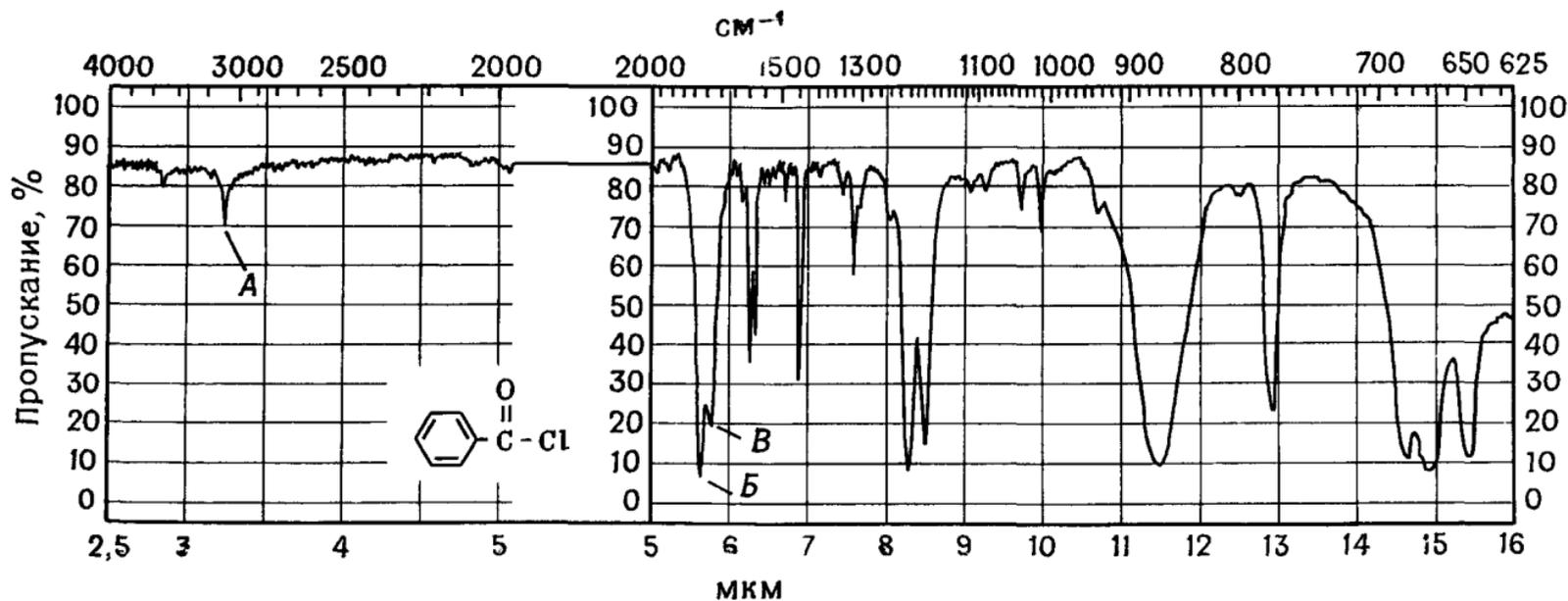
Полоса O—C—C эфиров первичных спиртов («спиртовые» валентные колебания C—O) наблюдается около 1064—1031 см<sup>-1</sup>, а для эфиров вторичных спиртов — около 1100 см<sup>-1</sup>. В ароматических эфирах первичных спиртов эта полоса проявляется вблизи 1111 см<sup>-1</sup>.

Метилловые эфиры жирных кислот с длинной цепью дают триплет с максимумами полос при 1250, 1205 и 1175 см<sup>-1</sup>. Полоса 1175 см<sup>-1</sup> самая сильная. Влияние группы —C(=O)—O на соседние метильные и метиленовые группы показано в табл. I и II приложения В. Некоторые спектры, демонстрирующие типичные полосы поглощения сложных эфиров, приведены в приложении А: этилацетат (спектр № 20) и диэтилфталат (спектр № 21).

### Галогенангидриды кислот

#### Валентные колебания C=O

В спектрах галогенангидридов кислот в области валентных колебаний карбонильной группы проявляются сильные полосы поглощения. Несопряженные хлорангидриды поглощают в области 1815—1785 см<sup>-1</sup>. Фтористый ацетил в газовой фазе поглощает около 1869 см<sup>-1</sup>. Карбонильная полоса сопряженных галогенангидридов кислот имеет несколько более низкую частоту, потому что резонанс уменьшает силовую постоянную связи C=O.



Р и с. 26. Хлористый бензоил,  $C_7H_5OCl$  (м. в. 140,57, т. пл. от  $-0,5$  до  $+0,5$  °С,  $n_D^{20}$  1,5493, жидкая пленка).

А—валентные колебания ароматических С—Н,  $3080\text{ см}^{-1}$ , Б—валентное колебание С=О,  $1790\text{ см}^{-1}$ , см табл III (положение полосы валентных колебаний С=О хлорангидридов кислот показывает слабую зависимость от сопряжения; хлорангидриды ароматических кислот идентифицируются по полосе В); В—полоса, обусловленная резонансом Ферми (валентного колебания С=О и обертона полосы  $875\text{ см}^{-1}$ ),  $1745\text{ см}^{-1}$

Хлорангидриды ароматических кислот дают сильную полосу поглощения в области  $1800\text{--}1770\text{ см}^{-1}$ . Слабая полоса в области  $1750\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ , наблюдающаяся в спектрах хлористых ароилов, возможно, является результатом резонанса Ферми между колебаниями  $\text{C}=\text{O}$  и обертоном основного колебания, проявляющегося при  $875\text{ см}^{-1}$ . Спектр хлористого бензоила приведен на рис. 26.

### Ангидриды карбоновых кислот

#### Валентные колебания $\text{C}=\text{O}$

В спектрах ангидридов кислот в области валентных колебаний карбонильной группы проявляются две полосы. Они получаются в результате симметричного и асимметричного валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$ . Насыщенные ациклические ангидриды поглощают около  $1818$  и  $1750\text{ см}^{-1}$ . Для сопряженных ациклических ангидридов наблюдаются полосы при  $1775$  и  $1720\text{ см}^{-1}$ ; уменьшение частоты вызвано резонансом. Полоса с большей частотой более интенсивна.

Пятичленные циклические ангидриды из-за напряжения цикла дают полосу поглощения с более высокой частотой, чем ациклические ангидриды: янтарный ангидрид поглощает при  $1865$  и  $1782\text{ см}^{-1}$ . Из двух карбонильных полос пятичленных циклических ангидридов наиболее сильной является полоса с более низкой частотой.

#### Валентные колебания $\text{C}-\text{O}$

Другие сильные полосы проявляются в спектрах ангидридов

в результате валентных колебаний  $\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}$ . Несопряженные ангидриды с неразветвленной цепью поглощают около  $1047\text{ см}^{-1}$ . В спектрах циклических ангидридов наблюдаются полосы в областях  $952\text{--}909$  и  $1299\text{--}1176\text{ см}^{-1}$ . Полоса валентных колебаний  $\text{C}-\text{O}$  уксусного ангидрида находится при  $1125\text{ см}^{-1}$ .

Спектр на рис. 27 типичен для алифатического ангидрида.

### Амиды

В спектрах всех амидов проявляется полоса поглощения карбонильной группы, известная как «I амидная полоса». Ее положение зависит от степени ассоциации за счет образования водородных связей и тем самым от физического состояния соединений.

Первичные амиды дают две полосы валентных колебаний  $\text{N}-\text{H}$ , являющиеся результатом симметричных и асимметричных валентных колебаний  $\text{N}-\text{H}$ . Вторичные амиды и лактамы

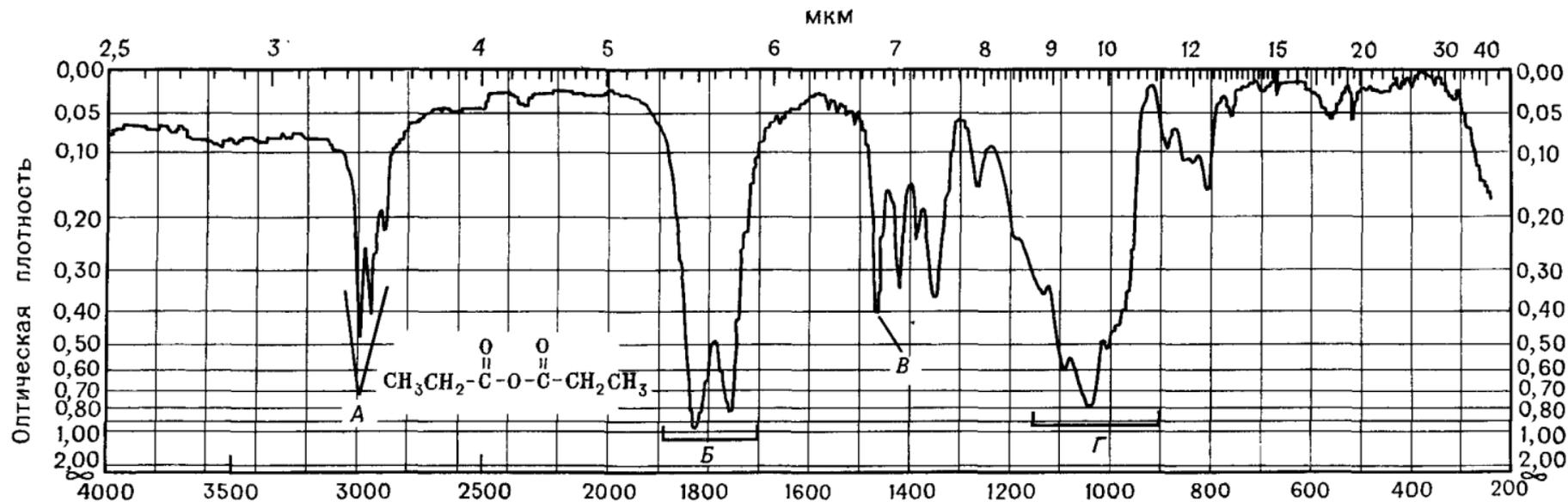


Рис. 27. Ангидрид пропионовой кислоты,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$  (м. в. 130,14, т. кип. 165—169 °С, жидкая пленка между окнами кюветы).

A — валентные колебания C—H, 2990, 2950, 2880  $\text{см}^{-1}$ ; B — асимметричные и симметричные взаимодействующие валентные колебания C=O, соответственно 1825 и 1758  $\text{см}^{-1}$  (см. табл. III); B' —  $\delta_s$   $\text{CH}_2$  (ножничное), 1465  $\text{см}^{-1}$  (см. табл. II приложения В); G — валентные колебания группы C—CO—O—CO, 1040  $\text{см}^{-1}$ .

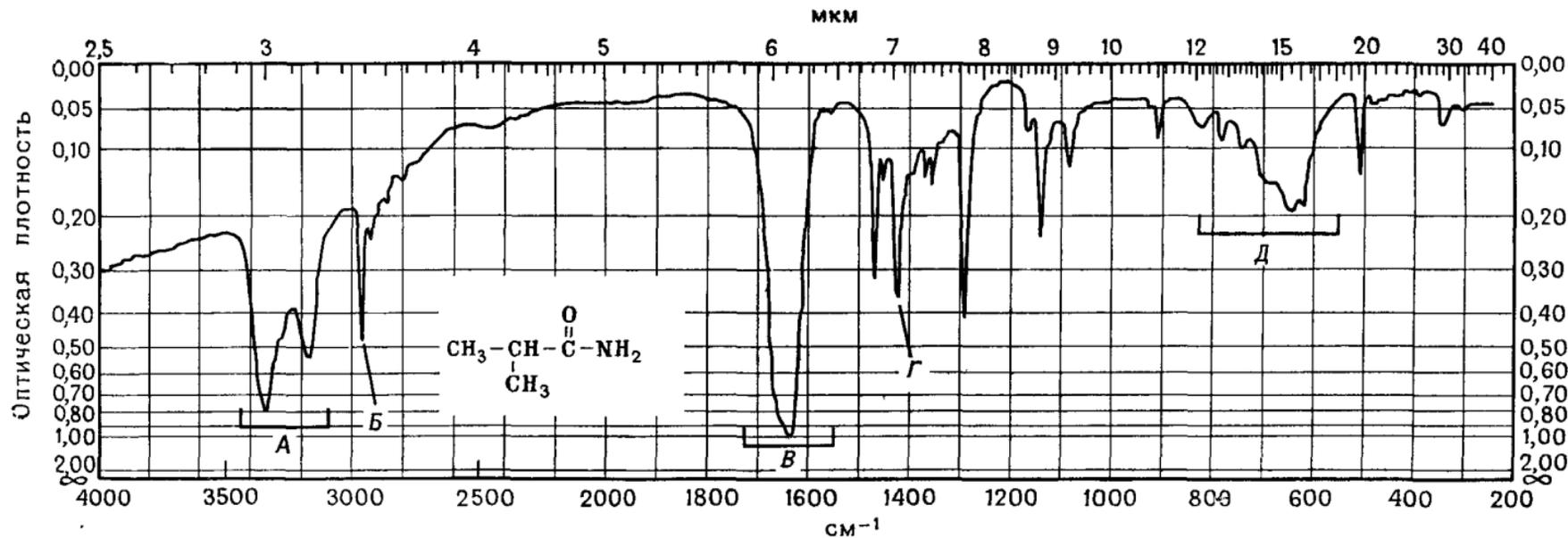


Рис. 28 Амид изомасляной кислоты,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$  (м. в. 87,12, т. пл. 127—129 °С, таблетка с  $\text{KBr}$ ).

А — асимметричные и симметричные взаимодействующие валентные колебания N—H первичного амида, связанного водородными связями, соответственно  $3350$  и  $3170$   $\text{см}^{-1}$ ; Б — валентное колебание алифатических C—H,  $2960$   $\text{см}^{-1}$ ; В — перекрываются валентное колебание C=O, «I амидная полоса»,  $1640$   $\text{см}^{-1}$  (см. табл. III) и деформационное колебание N—H,  $1640$   $\text{см}^{-1}$ , «II амидная полоса»; Γ — валентное колебание C—N,  $1425$   $\text{см}^{-1}$ ; Д — широкая полоса внеплоскостных деформационных колебаний N—H,  $700$ — $600$   $\text{см}^{-1}$ .

дают только одну полосу валентных колебаний N—H. Как и в случае валентных колебаний O—H, частота валентных колебаний N—H уменьшается при образовании водородных связей, хотя и в меньшей степени. Области, в которых проявляются валентные колебания N—H и O—H, перекрываются таким образом, что иногда невозможно сделать однозначное отнесение структуры.

В спектрах первичных и вторичных амидов, а также нескольких лактамов имеется полоса или полосы в области 1650—1515 см<sup>-1</sup> (так называемая область «II амидной полосы»), обусловленные главным образом деформационными колебаниями групп NH<sub>2</sub> или NH. Эта полоса включает взаимодействие между деформационными колебаниями N—H и другими основными колебаниями и требует *транс*-конфигурации.

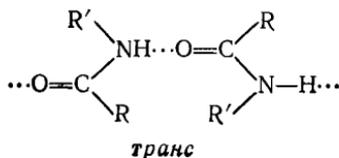
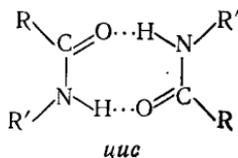
Широкие полосы средней интенсивности в области 800—666 см<sup>-1</sup> обусловлены внеплоскостными вверными колебаниями N—H.

Спектр на рис. 28 типичен для первичного амида алифатической кислоты. Спектр ДМФ (N,N-диметилформамида), приведенный в приложении А (спектр № 28), демонстрирует типичные полосы поглощения амидов.

### Валентные колебания N—H

В разбавленных растворах в неполярных растворителях первичные амиды дают две полосы поглощения умеренной интенсивности, соответствующие асимметричному и симметричному валентным колебаниям N—H. Эти полосы проявляются около 3520 и 3400 см<sup>-1</sup>. В спектрах твердых образцов эти полосы (вследствие образования водородных связей) наблюдаются при 3350 и 3180 см<sup>-1</sup>.

В ИК-спектрах вторичных амидов, которые существуют главным образом в *транс*-конформации, валентные колебания свободной группы N—H, наблюдаемые в разбавленных растворах, проявляются в области 3500—3400 см<sup>-1</sup>. В более концентрированных растворах и в твердых образцах полоса свободной группы N—H заменяется мультиплетными полосами в области 3330—3060 см<sup>-1</sup>. Мультиплетные полосы наблюдаются потому, что амидная группа может связываться водородными связями, образуя димеры с *цис*-конформацией и полимеры с *транс*-конформацией:



### Валентные колебания $C=O$ («I амидная полоса»)

Благодаря резонансному эффекту (стр. 173) полоса поглощения карбонильной группы амидов проявляется при меньших частотах, чем «нормальная» полоса карбонильной группы. Положение этой полосы зависит от тех же факторов, связанных с окружением карбонильной группы, что и в случае других соединений.

Твердые образцы первичных амидов (за исключением ацетамида, для которого полоса поглощения карбонильной группы наблюдается при  $1694\text{ см}^{-1}$ ) дают сильную «I амидную полосу» вблизи  $1650\text{ см}^{-1}$ . Если амид исследуется в разбавленном растворе, то полоса проявляется при более высокой частоте (около  $1690\text{ см}^{-1}$ ). В более концентрированных растворах карбонильная полоса имеет промежуточное значение, зависящее от степени ассоциации за счет водородных связей.

Простые вторичные амиды с открытой цепью в твердом состоянии поглощают около  $1640\text{ см}^{-1}$ . В разбавленном растворе частота «I амидной полосы» может повышаться до  $1680$  и даже до  $1700\text{ см}^{-1}$  в случае анилидов. В анилидной структуре имеется конкуренция между бензольным кольцом и карбонильной группой за неподеленную электронную пару азота.

Положение полосы карбонильной группы в третичных амидах не зависит от физического состояния вещества, так как образование водородных связей с другими третичными амидными группами невозможно. Полоса поглощения карбонильной группы проявляется в области  $1680\text{—}1630\text{ см}^{-1}$ . На область поглощения третичных амидов в растворе влияет образование водородных связей с растворителем. N,N-Диэтилацетамид поглощает при  $1647\text{ см}^{-1}$  в диоксане и при  $1615\text{ см}^{-1}$  в метаноле.

Электроноакцепторные группы, связанные с атомом азота, повышают частоту поглощения, так как они успешно конкурируют с атомом кислорода за электронную пару азота, увеличивая тем самым силовую постоянную связи  $C=O$ .

### Деформационные колебания $N-H$ («II амидная полоса»)

Все первичные амиды в разбавленных растворах дают резкую полосу поглощения («II амидную полосу»), возникающую в результате деформационных колебаний  $NH_2$  при несколько более низкой частоте, чем полоса карбонильной группы. Интенсивность этой полосы составляет от  $1/3$  до  $1/2$  интенсивности полосы поглощения  $C=O$ . В вазелиновом масле и в таблетках полоса проявляется около  $1655\text{—}1620\text{ см}^{-1}$  и обычно находится на фоне контура «I амидной полосы». В разбавленных растворах полоса наблюдается при более низкой частоте ( $1620\text{—}1590\text{ см}^{-1}$ ) и обычно находится отдельно от «I амидной полосы».

В спектрах концентрированных растворов могут проявляться мультиплетные полосы вследствие наличия как свободных, так и

ассоциированных молекул. Природа радикала R в  $(R-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2)$  мало влияет на положение «II амидной полосы».

Вторичные ациклические амиды в твердом состоянии дают «II амидную полосу» в области 1570—1515 см<sup>-1</sup>. В разбавленных растворах полоса наблюдается в области 1550—1510 см<sup>-1</sup>. Эта полоса обусловлена взаимодействием между деформационными колебаниями N—H и валентными колебаниями C—N группы C—N—H. Вторая, более слабая полоса (около 1250 см<sup>-1</sup>) также возникает в результате взаимодействия между деформационными колебаниями N—H и валентными колебаниями C—N.

### Другие колебательные полосы

Полоса валентных колебаний C—N первичных амидов наблюдается около 1400 см<sup>-1</sup>. Широкая полоса средней интенсивности в области 800—666 см<sup>-1</sup> в спектрах первичных и вторичных амидов появляется в результате внеплоскостных веерных колебаний N—H.

### Лактамы

В лактамах со средним размером кольца амидная группа вынуждена находиться в *цис*-конформации. В спектре твердых лактамов сильная полоса валентных колебаний N—H проявляется при 3200 см<sup>-1</sup>. Эта полоса не смещается при разбавлении раствора, так как *цис*-форма остается в ассоциированном состоянии при относительно низких концентрациях.

### Валентные колебания C=O

Полоса поглощения карбонильной группы лактамов с циклами, содержащими шесть и более атомов, проявляется около 1650 см<sup>-1</sup>. Пятичленные ( $\gamma$ ) лактамы поглощают в области 1750—1700 см<sup>-1</sup>. Четырехчленные ( $\beta$ ) неконденсированные лактамы дают полосу поглощения в области 1760—1730 см<sup>-1</sup>. Конденсация лактамного цикла с другим циклом обычно повышает частоту на 20—50 см<sup>-1</sup>.

В спектрах большинства лактамов отсутствует полоса около 1550 см<sup>-1</sup>, которая характерна для *транс*-конфигурации ациклических вторичных амидов. Внеплоскостные веерные колебания N—H в лактамах дают широкую полосу поглощения в области 800—700 см<sup>-1</sup>.

## Амины

Спектр типичного первичного алифатического амина приведен на рис. 29.

### *Валентные колебания N—H*

В спектрах первичных аминов, исследуемых в разбавленных растворах, проявляются две слабые полосы поглощения: одна около 3500, а другая около 3400  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы относятся соответственно к симметричным и асимметричным валентным колебаниям «свободной» аминогруппы. В спектрах вторичных аминов наблюдается одиночная слабая полоса в области 3350—3310  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы валентных колебаний смещаются в сторону меньших частот при образовании водородных связей. Полосы ассоциированной аминогруппы слабее и часто более резкие, чем соответствующие полосы гидроксильной группы. Алифатические первичные амины (без растворителя) дают полосы поглощения в областях 3400—3330 и 3330—3250  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения первичных ароматических аминов расположены при несколько более высоких частотах. В спектрах жидких образцов первичных и вторичных аминов у полосы валентных колебаний N—H со стороны низких частот обычно появляется плечо, обусловленное обертоном полосы деформационных колебаний N—H, усиленной резонансом Ферми. Для третичных аминов в этой области спектра поглощение не наблюдается.

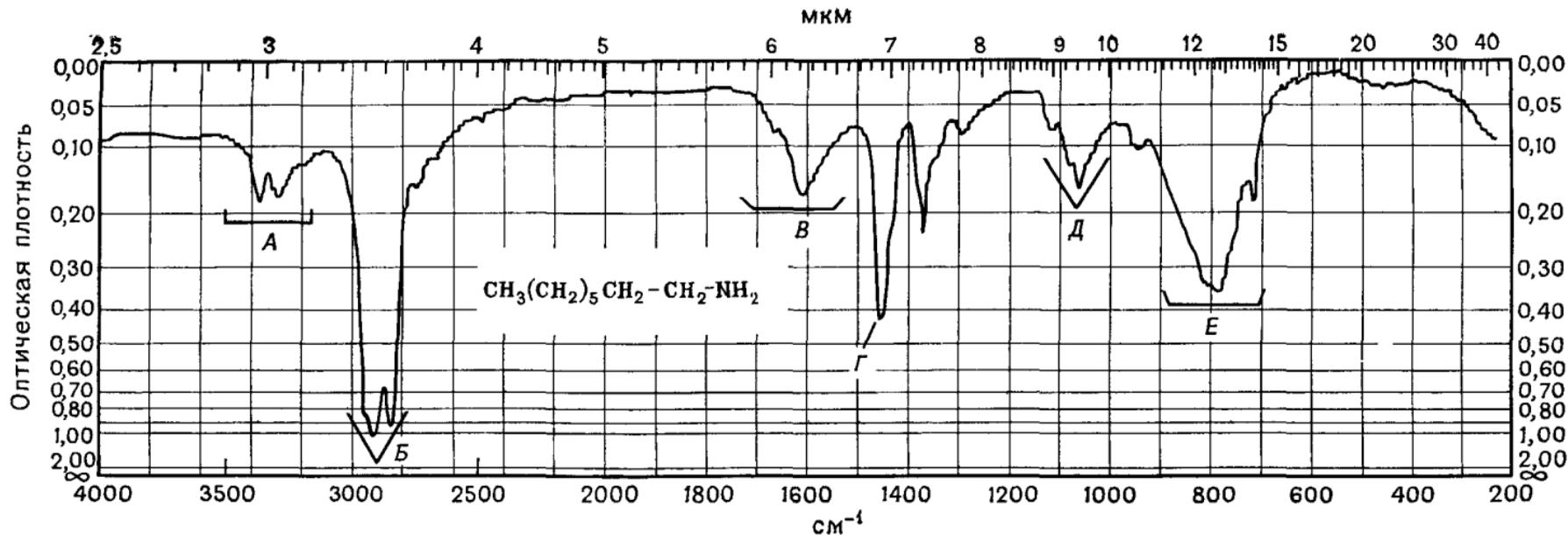
### *Деформационные колебания N—H*

Деформационные (ножничные) колебания N—H первичных аминов наблюдаются в области 1650—1580  $\text{см}^{-1}$ . Интенсивность этой полосы изменяется от средней до высокой, а в случае ассоциации молекул она смещается в сторону больших частот. В спектрах вторичных алифатических аминов редко удается определить полосу деформационных колебаний N—H, в то время как вторичные ароматические амины поглощают при 1515  $\text{см}^{-1}$ .

Жидкие образцы первичных и вторичных аминов дают широкую полосу поглощения средней или высокой интенсивности в области 909—666  $\text{см}^{-1}$ , обусловленную вверными колебаниями N—H. Положение этой полосы зависит от степени ассоциации за счет образования водородных связей.

### *Валентные колебания C—N*

В первичных, вторичных и третичных алифатических аминах в области 1250—1020  $\text{см}^{-1}$  проявляются полосы поглощения средней интенсивности или слабые для несопряженной связи



Р и с. 29. Октиламин,  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}$  (м. в 129,25, г. кип. 178—181 °С, жидкая пленка между окнами кюветы)

*A*—валентные колебания группы  $\text{N—H}$ , связанной водородными связями; дублет обусловлен взаимодействием асимметричных ( $3365\text{ см}^{-1}$ ) и симметричных ( $3290\text{ см}^{-1}$ ) валентных колебаний в первичных аминах (плечо около  $3200\text{ см}^{-1}$ ; полоса обусловлена резонансом Ферми с обертоном полосы *B*); *B*—валентные колебания алифатических  $\text{C—H}$ ,  $2910, 2850\text{ см}^{-1}$ :  $\nu_s, \text{CH}_2$ ,  $2817\text{ см}^{-1}$  (см. табл. II приложения В); *B'*—деформационное колебание  $\text{N—H}$  (ножничное),  $1620\text{ см}^{-1}$ ; *Г*— $\delta_s, \text{CH}_3$  (ножничное),  $1458\text{ см}^{-1}$  (см. табл. II приложения В); *Д*—валентное колебание  $\text{C—N}$ ,  $1063\text{ см}^{-1}$ ; *Е*—верное колебание  $\text{N—H}$  (чистый образец),  $909\text{—}666\text{ см}^{-1}$ .

C—N. Эти полосы обусловлены валентными колебаниями C—N, взаимодействующими с валентными колебаниями соседних связей в молекуле. Положение полос поглощения в этой области зависит от класса амина и типа замещения у  $\alpha$ -углеродного атома.

Ароматические амины дают сильную полосу валентных колебаний C—N в области 1342—1266  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения возникает при более высоких частотах, чем соответствующая полоса C—N в спектрах алифатических аминов, ввиду того что силовая постоянная связи C—N увеличивается при резонансе с кольцом.

Характеристичные интенсивные полосы валентных колебаний C—N в спектрах ароматических аминов были отнесены так, как показано в табл. IV.

Таблица IV

**Валентные колебания C—N первичных, вторичных и третичных ароматических аминов**

Первичные	1340—1250 $\text{см}^{-1}$
Вторичные	1350—1280 $\text{см}^{-1}$
Третичные	1360—1310 $\text{см}^{-1}$

Частоты поглощения метильной и метиленовой групп, присоединенных к атому азота аминов, представлены в табл. I и II приложения В.

### Соли аминов

#### Валентные колебания N—H

В спектрах иона аммония проявляется сильная широкая полоса поглощения в области 3300—3030  $\text{см}^{-1}$ , связанная с валентными колебаниями N—H (рис. 24). В области 2000—1709  $\text{см}^{-1}$  имеется также составная полоса.

В спектрах солей первичных аминов проявляется сильная широкая полоса поглощения между 3000 и 2800  $\text{см}^{-1}$ , обусловленная асимметричными и симметричными валентными колебаниями группы  $\text{NH}_3^+$ . Кроме того, наблюдается мультиплетная составная полоса средней интенсивности в области 2800—2000  $\text{см}^{-1}$ , причем около 2000  $\text{см}^{-1}$  полоса наиболее характерна. Соли вторичных аминов сильно поглощают в области 3000—2700  $\text{см}^{-1}$  с мультиплетными полосами, распространяющимися до 2273  $\text{см}^{-1}$ . Может возникнуть полоса средней интенсивности около 2000  $\text{см}^{-1}$ . Соли третичных аминов поглощают при мень-

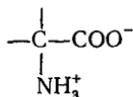
ших частотах, чем соли первичных и вторичных аминов: 2700—2250  $\text{см}^{-1}$ . Четвертичные соли аммония не имеют валентных колебаний N—H.

### Деформационные колебания N—H

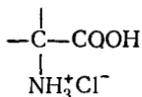
Ион аммония  $\text{NH}_4^+$  имеет сильную широкую полосу деформационного колебания около 1429  $\text{см}^{-1}$ . Группа  $\text{NH}_3^+$  соли первичного амина поглощает в областях 1600—1575 и 1550—1504  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы возникают при асимметричных и симметричных деформационных колебаниях  $\text{NH}_3^+$  подобно соответствующим полосам группы  $\text{CH}_3$ . Соли вторичных аминов поглощают около 1620—1560  $\text{см}^{-1}$ . Полосы деформационных колебаний N—H солей третичных аминов слабые и не находят практического применения.

### Аминокислоты и их соли

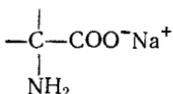
Аминокислоты встречаются в трех формах: свободная аминокислота (цвиттер-ион, или диполярный ион)



хлоргидрат (или соль другой кислоты)

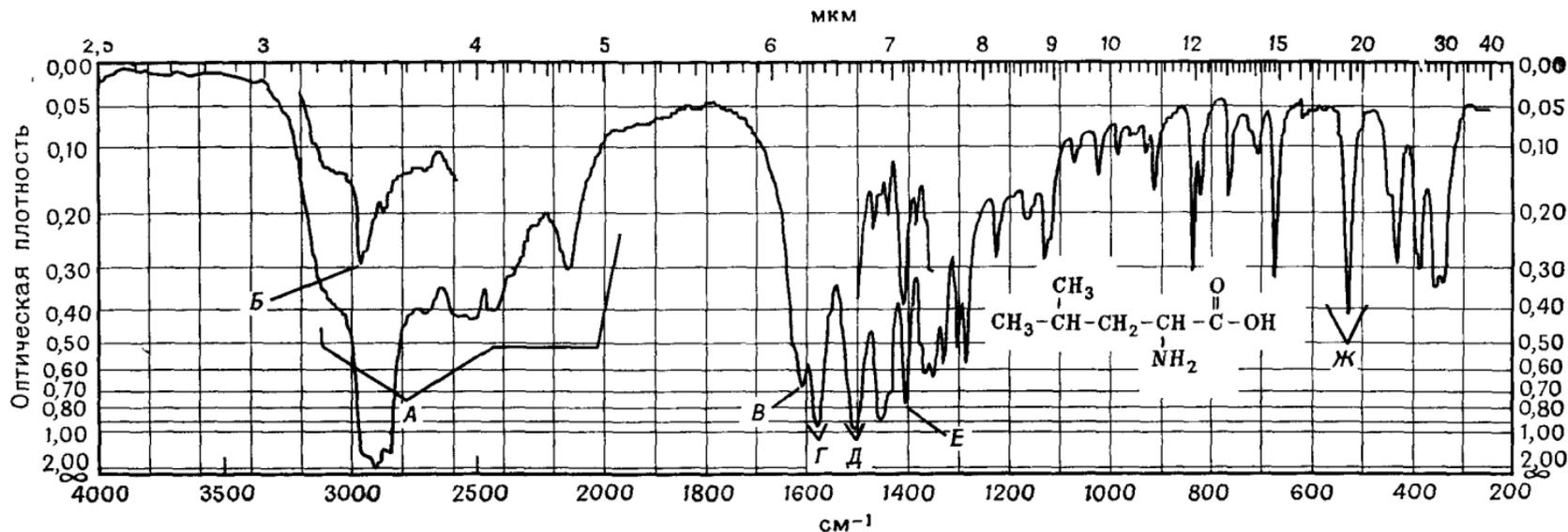


натриевая соль (или соль другого катиона)



Свободные первичные аминокислоты характеризуются следующими полосами поглощения (большинство работ было выполнено с  $\alpha$ -аминокислотами, но относительное положение амино- и карбоксильной групп, по-видимому, не имеет большого значения):

1. Широкая сильная полоса валентных колебаний  $\text{NH}_3^+$  в области 3100—2600  $\text{см}^{-1}$ . За счет мультиплетных составных полос и обертонов область поглощения распространяется примерно до 2000  $\text{см}^{-1}$ . Эта область обертонов обычно включает характерную полосу около 2222—2000  $\text{см}^{-1}$ , относящуюся к комбинации асим-



Р и с. 30. ( $\pm$ )-Лейцин,  $C_6H_{13}NO_2$  [м. в. 131,18. т. пл. 332 °C (разл.) (лит.)].

**A**—широкая ( $NH_3^+$ ) полоса валентных колебаний N—H, 3100—2000  $cm^{-1}$ , уширенная составной полосой при 2140  $cm^{-1}$  и другими составными полосами и обертонами, **B**—валентное колебание алифатических C—H (перекрытое полосой валентных колебаний N—H), 2967  $cm^{-1}$ ; **V**—асимметричное деформационное колебание N—H группы  $NH_3^+$ , 1610  $cm^{-1}$ ; **Г**—асимметричное валентное колебание карбоксилата ( $C=O$ ), 1580  $cm^{-1}$ ; **Д**—симметричное деформационное колебание N—H группы  $NH_3^+$ , 1505  $cm^{-1}$ ; **E**—симметричное валентное колебание карбоксилата ( $C=O$ ), 1405  $cm^{-1}$ , **Ж**—торсионное колебание группы  $NH_3^+$ , 525  $cm^{-1}$ .

метричного деформационного и крутильного колебаний группы  $\text{NH}_3^+$ . Крутильное колебание проявляется около  $500 \text{ см}^{-1}$ . Полоса при  $2000 \text{ см}^{-1}$  отсутствует, если атом азота в аминокислоте замещен.

2. Слабая полоса асимметричных деформационных колебаний  $\text{NH}_3^+$  в области  $1660\text{—}1610 \text{ см}^{-1}$  и довольно сильная полоса симметричных деформационных колебаний в области  $1550\text{—}1485 \text{ см}^{-1}$ .

3. Карбоксилат-анион  $\left( \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right)^-$  имеет сильное поглощение

около  $1600\text{—}1590 \text{ см}^{-1}$  и более слабое — около  $1400 \text{ см}^{-1}$ . Эти полосы появляются в результате соответственно асимметричных и симметричных валентных колебаний  $\text{C—O}$ .

На рис. 30 приведен спектр аминокислоты лейцина с отнесением частот в соответствии с тремя вышеуказанными пунктами.

Хлоргидраты аминокислот дают следующую картину поглощения:

1. Широкая сильная полоса в области  $3333\text{—}2380 \text{ см}^{-1}$ , являющаяся результатом наложения полос валентных колебаний групп  $\text{O—H}$  и  $\text{NH}_3^+$ . Поглощение в этой области характеризуется мультиплетной тонкой структурой со стороны меньших частот.

2. Слабая полоса асимметричных деформационных колебаний группы  $\text{NH}_3^+$  около  $1610\text{—}1590 \text{ см}^{-1}$  и сравнительно сильная полоса симметричных деформационных колебаний группы  $\text{NH}_3^+$  при  $1550\text{—}1481 \text{ см}^{-1}$ .

3. Сильная полоса при  $1220\text{—}1190 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями группы  $\text{C}=\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—O}$ .

4. Сильная полоса поглощения карбонильной группы при  $1755\text{—}1730 \text{ см}^{-1}$  для хлоргидратов  $\alpha$ -аминокислот и при  $1730\text{—}1700 \text{ см}^{-1}$  для хлоргидратов других аминокислот.

Натриевые соли аминокислот имеют «обычные» валентные колебания  $\text{N—H}$  в области  $3400\text{—}3200 \text{ см}^{-1}$ , так же как и у других аминов. Полосы, характерные для карбоксилат-аниона, проявляются около  $1600\text{—}1590$  и около  $1400 \text{ см}^{-1}$ .

### Нитрилы

Спектры нитрилов ( $\text{R—C}\equiv\text{N}$ ) характеризуются слабыми или средней интенсивности полосами поглощения в области спектра, в которой проявляются полосы валентных колебаний тройной связи. Аليفатические нитрилы поглощают около  $2260\text{—}$

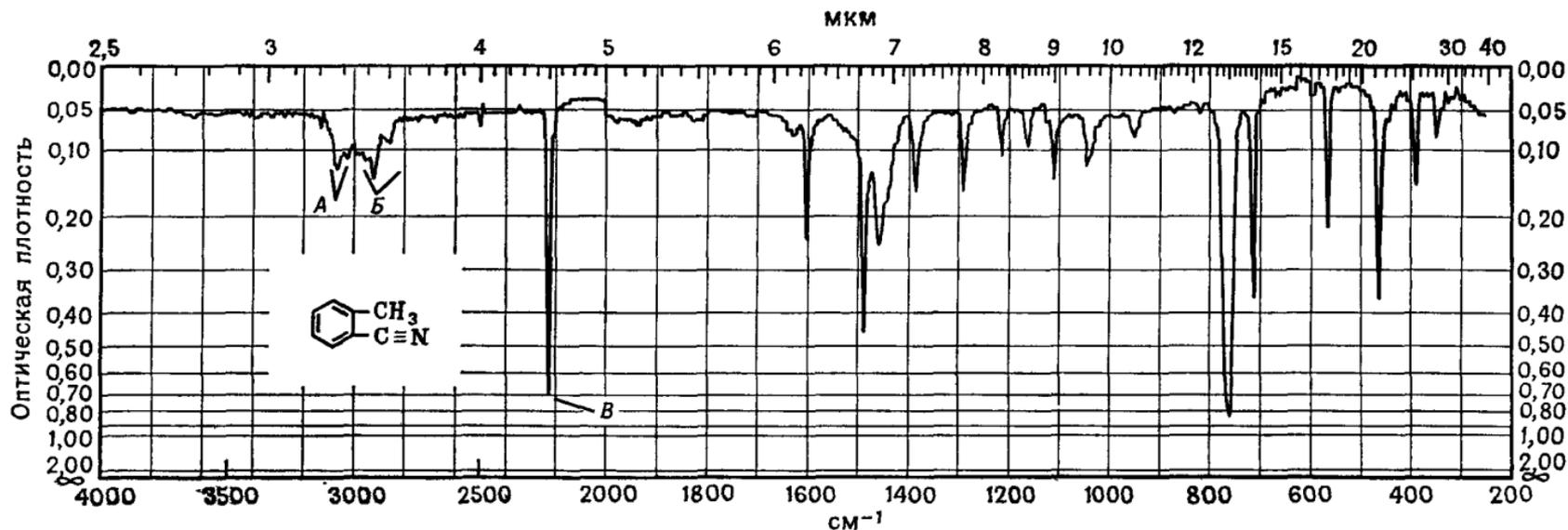


Рис. 31. *o*-Толунитрил,  $C_8H_7N$  (м. в. 117,15, т. пл. от  $-14$  до  $-12^\circ C$ , жидкая пленка между окнами кюветы).  
 А—валентные колебания ароматических  $C-H$ ,  $3070, 3025\text{ см}^{-1}$ ; Б—валентные колебания алифатических  $C-H$ ,  $2910, 2860\text{ см}^{-1}$ ; В—валентное колебание  $C\equiv N$ ,  $2210\text{ см}^{-1}$  (интенсивность повышена за счет сопряжения с арильной группой); алифатические нитрилы поглощают при более высокой частоте.

2240  $\text{см}^{-1}$ . Электроноакцепторные атомы, такие, как кислород или хлор, присоединенные к  $\alpha$ -углеродному атому (относительно группы  $\text{C}\equiv\text{N}$ ), уменьшают частоту полосы поглощения до 2240—2222  $\text{см}^{-1}$  и увеличивают ее интенсивность. Спектр типичного нитрила с арильной группой в сопряжении с цианогруппой показан на рис. 31.

### Соединения, содержащие группы $\text{C}\equiv\text{N}$ , $\text{C}=\text{N}$ , $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ и $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$

Изоцианиды (изонитрилы), изоцианаты, тиоцианаты и изо-тиоцианаты — все поглощают за счет валентных колебаний групп  $\text{C}\equiv\text{N}$  или валентных колебаний групп с кумулированными двойными связями ( $-\text{Y}=\text{C}=\text{X}$ ;  $\text{X}, \text{Y}=\text{N}, \text{S}$  или  $\text{O}$ ) в области 2273—2000  $\text{см}^{-1}$  (приложение Б). Шиффовы основания ( $\text{RCH}=\text{NR}$ ), оксимы, триазолы, иминокarbonаты, гуанидины и т. п. дают полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{N}$  в области 1689—1471  $\text{см}^{-1}$  (приложение В). Хотя интенсивность полос валентных колебаний  $\text{C}=\text{N}$  меняется, они обычно более интенсивны, чем полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$ .

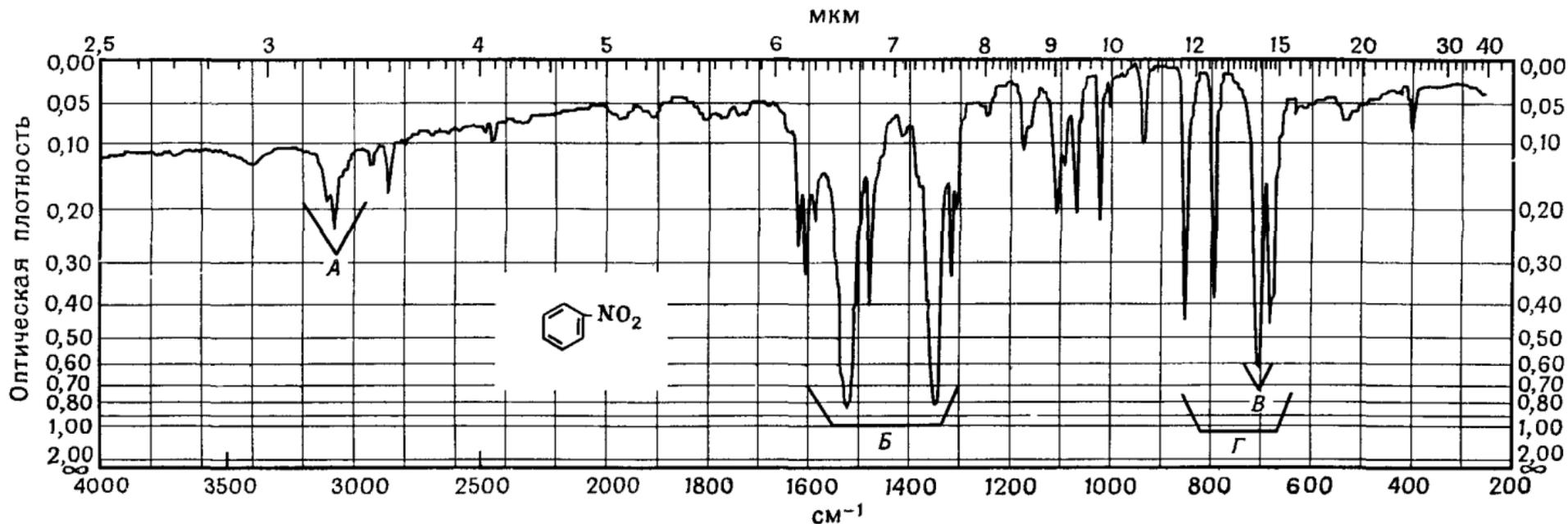
### Соединения, содержащие группу $-\text{N}=\text{N}-$

Валентные колебания группы  $\text{N}=\text{N}$  для симметричных *транс*-азосоединений в ИК-спектрах запрещены, но они проявляются в КР-спектрах в области 1576  $\text{см}^{-1}$ . Несимметричные *пара*-замещенные азобензолы с электронодонорными заместителями имеют полосы поглощения при 1429  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы слабые, так как связь неполярна.

### Ковалентные соединения, содержащие азотно-кислородные связи

Нитросоединения, нитраты и нитраминаы содержат группу  $\text{NO}_2$ . Каждый из этих классов соединений поглощает за счет асимметричных и симметричных валентных колебаний группы  $\text{NO}_2$ . Асимметричные колебания дают сильную полосу в области 1661—1499  $\text{см}^{-1}$ ; симметричные колебания проявляются в области 1389—1259  $\text{см}^{-1}$ . Точное положение полос зависит от заместителей и ненасыщенных группировок по соседству с группой  $\text{NO}_2$ .

**Нитросоединения.** В нитропарафинах полосы поглощения наблюдаются около 1550 и 1372  $\text{см}^{-1}$ . Сопряжение понижает частоту обеих полос, в результате чего они проявляются в областях 1550—1500 и 1360—1290  $\text{см}^{-1}$ . Присоединение электроотри-



Р и с. 32. Нитробензол,  $C_6H_5NO_2$  (м. в. 123,11, т. кип. 210—211 °С,  $d_4^{15}$  1,205, жидкая пленка).

*A* — валентные колебания ароматических С—Н, 3100, 3080  $cm^{-1}$ ; *B* — асимметричное валентное колебание  $N=O$  группы  $ArNO_2$ , 1540  $cm^{-1}$ ; симметричное валентное колебание  $N=O$  группы  $ArNO_2$ , 1345  $cm^{-1}$ ; *B* — валентное колебание С—N группы  $ArNO_2$ , 850  $cm^{-1}$ ; *Γ* — низкие частоты мало используются при определении характера замещения в кольце, так как поглощение в этой области обусловлено взаимодействием внеплоскостных деформационных колебаний  $NO_2$  и С—Н.

цательных групп к  $\alpha$ -углеродному атому нитросоединений увеличивает частоту полосы асимметричного колебания  $\text{NO}_2$  и уменьшает частоту полосы симметричного колебания. Хлорпикрин поглощает при 1610 и 1307  $\text{см}^{-1}$ .

Ароматические нитрогруппы поглощают приблизительно при тех же частотах, что и сопряженные алифатические нитросоединения. Взаимодействие между внеплоскостными деформационными колебаниями группы  $\text{NO}_2$  и внеплоскостными деформационными колебаниями связей  $\text{C}-\text{H}$  кольца не позволяет определять тип замещения в ароматических нитросоединениях по низкочастотной области спектра. Валентные колебания  $\text{C}-\text{N}$  ароматических нитросоединений проявляются около 870  $\text{см}^{-1}$ . Спектр нитробензола с отнесением частот в рамках предыдущего обсуждения показан на рис. 32.

Симметричные колебания группы  $\text{NO}_2$  в ароматических системах, содержащих группу  $\text{NO}_2$  и электронодонорные группы, подобные аминогруппе, в *орто*- и *пара*-положениях по отношению друг к другу, проявляются из-за сильного резонанса при более низких частотах и имеют большую интенсивность. *n*-Нитроанилин поглощает при 1475 и 1310  $\text{см}^{-1}$ .

Положение полос симметричных и асимметричных валентных колебаний  $\text{NO}_2$  нитраминов ( $\text{>N}-\text{NO}_2$ ) и валентных колебаний  $\text{NO}$  нитрозаминов дано в приложении Б.

**Нитраты.** В спектрах органических нитратов проявляются полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями  $\text{N}-\text{O}$  концевой группы  $\text{NO}_2$  и промежуточного звена  $\text{O}-\text{N}$ . Асимметричные валентные колебания группы  $\text{NO}_2$  приводят к сильному поглощению в области 1660—1625  $\text{см}^{-1}$ . Сильные полосы, обусловленные симметричными колебаниями, проявляются в области 1300—1255  $\text{см}^{-1}$ . Валентные колебания ординарной связи промежуточного звена  $\text{N}-\text{O}$  связаны с поглощением около 870—833  $\text{см}^{-1}$ . Полоса поглощения, наблюдаемая при более низких частотах (около 763—690  $\text{см}^{-1}$ ), возникает, вероятно, в результате деформационных колебаний  $\text{NO}_2$ .

**Нитриты.** В спектре нитритов проявляются две сильные полосы валентных колебаний  $\text{N}=\text{O}$ . Полоса в области 1680—1650  $\text{см}^{-1}$  принадлежит *транс*-изомеру, а полоса в области 1625—1610  $\text{см}^{-1}$  приписывается *цис*-изомеру. Полоса валентных колебаний  $\text{N}-\text{O}$  оказывается между 850 и 750  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения нитритов — одни из самых сильных полос, наблюдаемых в ИК-спектрах.

**Нитрозосоединения.** Первичные и вторичные алифатические нитрозосоединения обычно не стабильны и либо перегруппировываются в оксимы, либо димеризуются. Третичные и аромати-

ческие нитрозосоединения достаточно стабильны и существуют в газовой фазе или разбавленных растворах в виде мономеров, а в образцах без растворителя в виде димеров. Полоса поглощения  $N=O$  мономерных третичных алифатических нитрозосоединений находится в области 1585—1539  $cm^{-1}$ ; ароматические мономеры поглощают между 1511 и 1495  $cm^{-1}$ .

Полосы валентных колебаний  $N \rightarrow O$  димерных нитрозосоединений в приложении Б разбиты на следующие группы: *цис*- и *транс*-алифатические димеры, *цис*- и *транс*-ароматические димеры. В приложении Б приведены также полосы поглощения нитрозаминов.

### Органические соединения серы

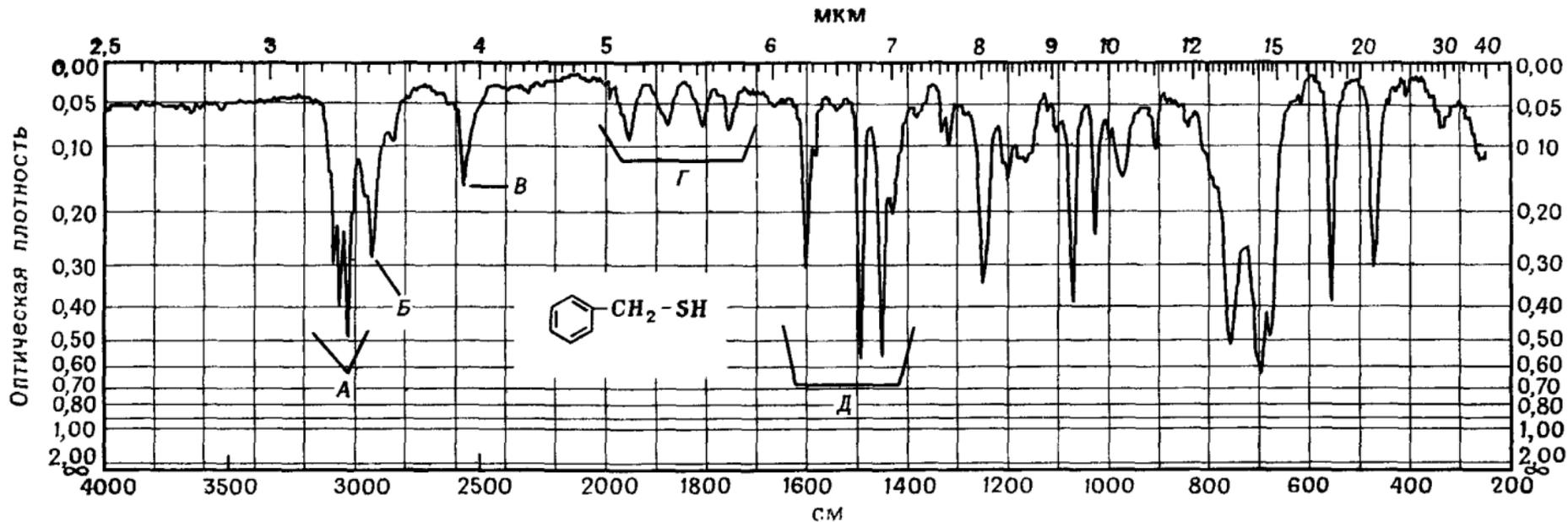
**Меркаптаны.** Полоса валентных колебаний группы  $S-H$  алифатических меркаптанов и тиофенолов (жидких или в растворе) проявляется в области 2600—2550  $cm^{-1}$ . Она малоинтенсивна, и ее трудно определять в разбавленных растворах и в тонких слоях (жидких пленках). Однако она полезна для определения группы  $S-H$ , так как в эту область полосы поглощения других групп почти не попадают. На рис. 33 представлен спектр бензилмеркаптана, где легко установить полосу валентных колебаний  $S-H$ . Эта полоса может быть замаскирована сильными полосами карбоксильной группы, попадающими в эту же область. Водородные связи у группы  $S-H$  слабее, чем у групп  $O-H$  и  $N-H$ .

Полоса поглощения группы  $S-H$  тиоловых кислот находится в той же области, что и у меркаптанов и тиофенолов.

**Сульфиды.** Полосы валентных колебаний, относящиеся к связи  $C-S$ , наблюдаются в области 700—600  $cm^{-1}$ . Эта полоса из-за низкой интенсивности и изменяющегося положения мало пригодна для определения структуры.

**Дисульфиды.** Полоса валентных колебаний  $S-S$  очень слабая и попадает в область между 500 и 400  $cm^{-1}$ , недоступную при использовании приборов с призмой из  $NaCl$ . Характеристические полосы поглощения метильных и метиленовых групп, присоединенных к атому серы, собраны в табл. I и II приложения В.

**Тиокарбонильные соединения.** Алифатические тиоальдегиды или тиокетоны существуют в виде тримерных циклических сульфидов. Арилалкилтиокетоны могут существовать либо в мономерной, либо в тримерной форме, в то время как диарилтиокетоны, подобные тиобензофенону, существуют только в виде мономеров. Группа  $C=S$  менее полярна, чем группа  $C=O$ , и характеризуется значительно более слабой связью. В результате этого интенсивность полосы становится низкой, а ее положение



Р и с. 33. Бензилмеркаптан,  $C_7H_8S$  (м. в. 124,21, т. кип.  $64-66^\circ C/5$  мм, жидкая пленка).

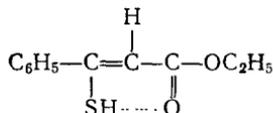
А—валентные колебания ароматических  $C-H$ ,  $3085, 3060, 3030\text{ см}^{-1}$ ; Б—валентное колебание алифатических  $C-H$ ,  $2930\text{ см}^{-1}$ ; В—умеренно слабая полоса валентных колебаний  $S-H$ ,  $2565\text{ см}^{-1}$ ; Г—вид полос обертонов или составных частот указывает на наличие монозамещенного ароматического кольца (см. рис. 14),  $2000-1667\text{ см}^{-1}$ ; Д—валентные колебания  $C=C$  кольца,  $1600, 1495, 1455\text{ см}^{-1}$ .

смещается в сторону низких частот, где вероятнее эффекты взаимодействия. Поэтому идентификация становится трудной и неопределенной.

Соединения, которые содержат тиокарбонильную группу, поглощают в области  $1250\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ . Тиобензофенон и его производные имеют полосу поглощения умеренной интенсивности в области  $1224\text{--}1207\text{ см}^{-1}$ . Поскольку эти полосы поглощения проявляются в той же области, что и полосы валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{N}$ , между этими колебаниями даже в простых молекулах возможно сильное взаимодействие.

В спектрах соединений, в которых группа  $\text{C}=\text{S}$  присоединена к атому азота, наблюдается полоса поглощения в той же области валентных колебаний  $\text{C}=\text{S}$ . Кроме того, ряд других полос в широкой области спектра от  $1563$  до  $700\text{ см}^{-1}$  может быть отнесен к колебаниям, связанным с взаимодействием между валентными колебаниями  $\text{C}=\text{S}$  и  $\text{C}=\text{N}$ .

Тиокетоны, которые способны к енолизации, существуют в виде тиокето- и тиоенольных таутомерных систем; поглощение в таких системах связано с валентными колебаниями  $\text{S}=\text{N}$ . Тиоенольный таутомер этилтиобензоилацетата



имеет широкую полосу при  $2415\text{ см}^{-1}$ , обусловленную валентными колебаниями связанной группы  $\text{S}=\text{N}$  [41].

### Соединения, содержащие связи сера — кислород

**Сульфоксиды.** Алкил- и арилсульфоксиды (жидкие и в растворе) сильно поглощают в области  $1070\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ . Для диметилсульфоксида (ДМСО, метилсульфоксид) это поглощение, как можно видеть в приложении А (спектр № 26), наблюдается при  $1050\text{ см}^{-1}$ . Сопряжение приводит к небольшому смещению частот ( $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$ ), в то время как колебания связи  $\text{C}=\text{O}$ , сопровождающиеся сопряжением, приводят к заметному уменьшению частот. Диаллилсульфоксид поглощает при  $1047\text{ см}^{-1}$ . Фенилметилсульфоксид и циклогексилметилсульфоксид поглощают при  $1055\text{ см}^{-1}$  в разбавленном растворе в  $\text{CCl}_4$ . Сульфоксидная группа может образовывать водородные связи; в растворах в метаноле и хлороформе, а также при переходе от разбавленного раствора к чистой жидкости полоса немного смещена в сторону низких частот. Частота полосы поглощения группы  $\text{S}=\text{O}$  увеличивается при введении электроотрицательных заместителей.

**Сульфоны.** Спектры сульфонов содержат сильные полосы поглощения в областях 1350—1300 и 1160—1120  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы обусловлены асимметричными и симметричными валентными колебаниями группы  $\text{SO}_2$ . Образование водородных связей приводит к поглощению около 1300 и 1125  $\text{см}^{-1}$ . В растворе в  $\text{CCl}_4$  или в твердом состоянии часто наблюдается расщепление высокочастотной полосы.

**Сульфонилахлориды.** Сульфонилахлориды сильно поглощают в областях 1410—1380 и 1204—1177  $\text{см}^{-1}$ . Увеличение частоты по сравнению с сульфонами получается за счет электроотрицательности атома хлора.

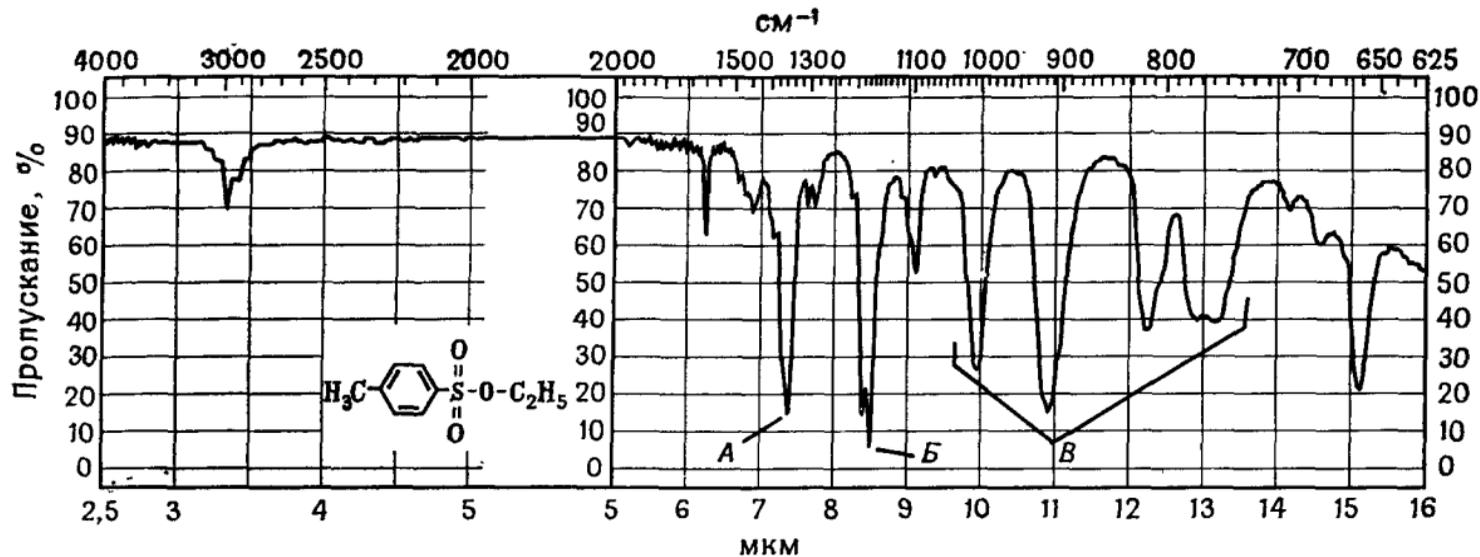
**Сульфонамиды.** Растворы сульфонамидов сильно поглощают при 1370—1335 и 1170—1155  $\text{см}^{-1}$ . В случае твердого состояния эти частоты понижены на 10—20  $\text{см}^{-1}$ . В твердых образцах высокочастотная полоса уширена и обычно имеет несколько дополнительных максимумов. Первичные сульфонамиды в твердом состоянии имеют сильные полосы валентных колебаний  $\text{N—H}$  при 3390—3330 и 3300—3247  $\text{см}^{-1}$ . Вторичные сульфонамиды поглощают при 3265  $\text{см}^{-1}$ .

**Сульфонаты, сульфаты и сульфокислоты.** Полосы асимметричных (более высокочастотных) и симметричных валентных колебаний  $\text{S=O}$  этих соединений находятся в следующих интервалах частот:

Класс	$\text{см}^{-1}$
Сульфонаты (ковалентные)	1372—1335
	1195—1168
Сульфаты (органические)	1415—1380
	1200—1185
Сульфокислоты	1350—1342
	1165—1150
Соли сульфонов	Около 1175
	Около 1055

Спектр типичного алкиларилсульфоната приведен на рис. 34. Фактически для всех сульфонов полосы асимметричных валентных колебаний проявляются в виде дублета. Алкил- и арилсульфонаты отличаются весьма незначительно. Электронодонорные группы в *para*-положении арилсульфонатов вызывают смещение полос поглощения в сторону более высоких частот.

Интервалы поглощения сульфокислот приведены выше. Они относятся только к безводным формам. Такие кислоты легко гидратируются, давая полосы в области 1230—1120  $\text{см}^{-1}$ , которые, вероятно, являются результатом образования солей сульфоната гидрония.



Р и с. 34. Этиловый эфир *p*-толуолсульфонокислоты,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ , технический (м. в. 200,26, жидкая пленка).  
 А—асимметричное валентное колебание  $\text{S}(=\text{O})_2$ ,  $1351 \text{ см}^{-1}$ ; Б—симметричное валентное колебание  $\text{S}(=\text{O})_2$ ,  $1176 \text{ см}^{-1}$ ; В—различные сильные полосы валентных колебаний  $\text{S}-\text{O}-\text{C}$ ,  $1000-769 \text{ см}^{-1}$ .

## Органические галогенсодержащие соединения

Сильное поглощение галогенированных углеводов обусловлено валентными колебаниями связи углерод — галоген.

Поглощение группы С—Сl алифатических соединений наблюдается в широкой области между 850 и 550 см<sup>-1</sup>. Если несколько атомов хлора присоединено к одному атому углерода, то полоса обычно более интенсивна и находится в высокочастотной части указанной области. Четыреххлористый углерод (см. приложение А, спектр № 10) имеет интенсивную полосу при 797 см<sup>-1</sup>. Часто наблюдаются первые обертона интенсивных основных полос. Спектры типичных хлорированных углеводов приведены в приложении А: спектры №10—13. Бромированные соединения поглощают в области 690—515 см<sup>-1</sup>, иодпроизводные — в области 600—500 см<sup>-1</sup>. Для соединений, содержащих группу СН<sub>2</sub>X (X = Cl, Br, I), в области 1300—1150 см<sup>-1</sup> наблюдаются интенсивные полосы, относящиеся к верным колебаниям группы СН<sub>2</sub>.

Фторсодержащие соединения сильно поглощают в широкой области между 1400 и 730 см<sup>-1</sup> за счет валентных колебаний С—F. В спектрах монофторалканов проявляется сильная полоса в области 1100—1000 см<sup>-1</sup>. По мере увеличения числа атомов фтора в алифатической молекуле вид полос усложняется, причем появляются интенсивные мультиплетные полосы во всей области, характерной для поглощения С—F. Группы CF<sub>3</sub> и CF<sub>2</sub> дают интенсивные полосы поглощения в области 1350—1120 см<sup>-1</sup>. Спектр галогенированных углеводов, используемых как иммерсионное масло (приложение А, спектр № 14), хорошо иллюстрирует рассмотренные выше характеристические полосы поглощения.

Хлорбензолы поглощают в области 1096—1089 см<sup>-1</sup>. Положение полосы внутри этой области зависит от типа замещения [12]. Арилфториды поглощают в области 1250—1100 см<sup>-1</sup>. В спектрах монофторпроизводных бензола проявляется сильная узкая полоса поглощения около 1230 см<sup>-1</sup>.

## Соединения кремния

Таблицы характеристических частот кремнийорганических соединений приведены в приложении Г. Ниже обсуждаются частные вопросы, связанные с этими таблицами.

### *Колебания Si—H*

Типы колебаний связи Si—H представлены в табл. I приложения Г. Частоты валентных колебаний Si—H повышаются при присоединении к атому кремния электроотрицательной группы.

Полосы поглощения метиленовой и метильной групп, связанных с кремнием, приведены в табл. I и II приложения В.

#### *Валентные колебания Si—O*

Частоты валентных колебаний Si—O представлены в табл. II приложения Г.

Валентные колебания OH для группы Si—OH проявляются в той же области, что и для спиртов (3700—3200 см<sup>-1</sup>). Подобно спиртам, характер поглощения зависит от прочности водородных связей.

#### *Валентные колебания Si—Hal*

Полосы поглощения связи Si—F представлены в табл. III приложения Г.

Полосы валентных колебаний Si—Cl находятся ниже 666 см<sup>-1</sup>. Спектр силиконовой смазки (приложение А, спектр № 27) иллюстрирует некоторые рассмотренные выше положения.

### **Соединения фосфора**

#### *Валентные колебания P—H*

Группа P—H поглощает в областях, указанных в табл. IV приложения Г.

#### *Валентные колебания P=O*

Полосы поглощения этой группы приведены в табл. IV приложения Г.

#### *Валентные колебания P—O*

Характеристические полосы поглощения валентных колебаний P—O представлены в табл. V приложения Г.

Положение полос поглощения метиленовых и метильных групп, связанных с атомом фосфора, дано в табл. I и II приложения В.

### **Гетероароматические соединения**

Спектры гетероароматических соединений являются в основном результатом тех же типов колебаний, которые наблюдаются для ароматических соединений.

### *Валентные колебания С—Н*

В спектрах гетероароматических соединений, таких, как пиридины, пиразины, пирролы, фураны и тиофены, валентные колебания С—Н проявляются в области 3077—3003 см<sup>-1</sup>.

### **Частоты валентных колебаний N—H**

В спектрах гетероароматических соединений, содержащих группу N—H, наблюдается полоса поглощения в области 3500—3220 см<sup>-1</sup>, связанная с валентными колебаниями N—H. Положение полосы поглощения в пределах этой основной области зависит от образования водородных связей, а потому и от физического состояния образца и полярности растворителя. В спектрах разбавленных растворов пиррола и индола в неполярных растворителях проявляется резкая полоса около 3495 см<sup>-1</sup>, а в концентрированных растворах — уширенная полоса около 3400 см<sup>-1</sup>. При промежуточных концентрациях могут наблюдаться обе полосы.

### *Валентные колебания кольца (скелетные полосы)*

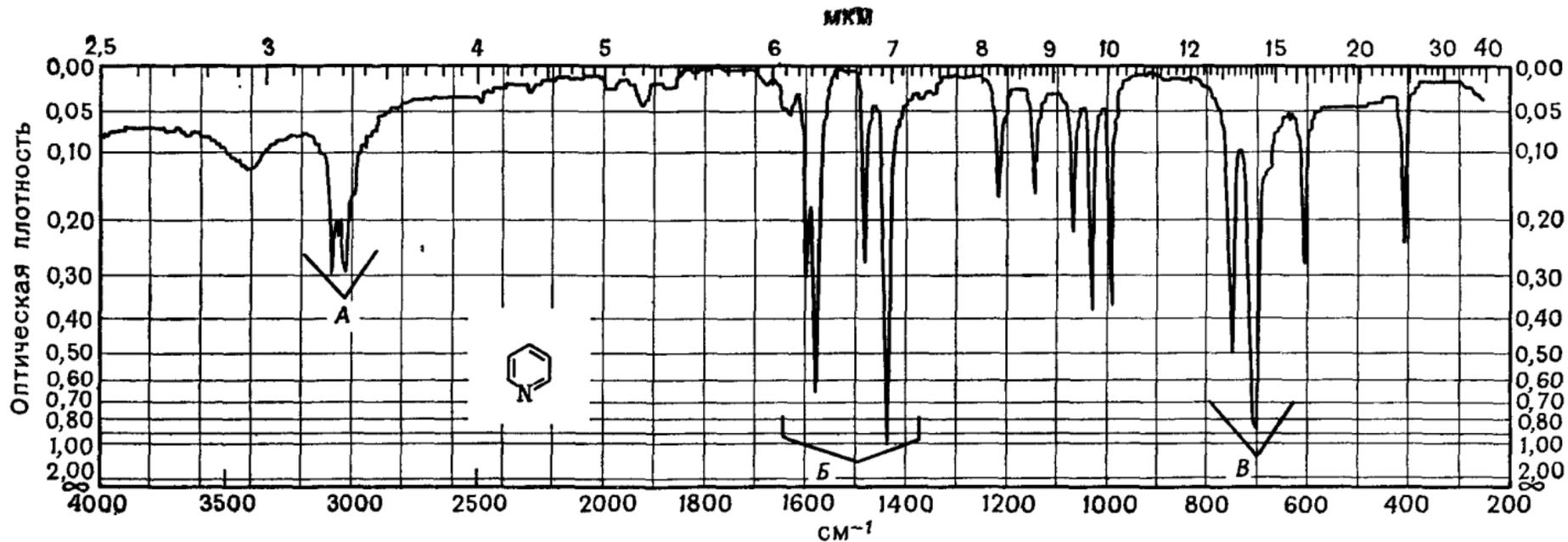
Валентные колебания кольца проявляются в основной области между 1600 и 1300 см<sup>-1</sup>. Поглощение связано с растяжением и сжатием всех связей в кольце и взаимодействием между этими валентными колебаниями. Вид полосы и ее относительная интенсивность зависят от типа замещения и природы заместителя.

В спектре пиридина (рис. 35) в указанной области наблюдаются четыре полосы, и в этом отношении он полностью соответствует монозамещенному бензолу. Фураны, пирролы и тиофены также имеют от двух до четырех полос в этой области.

### *Внеплоскостные деформационные колебания С—Н*

Вид полос поглощения, обусловленных внеплоскостными деформационными колебаниями С—Н ( $\nu_{\text{CH}}$ ) гетероароматических соединений, определяется числом соседних атомов водорода, колеблющихся в фазе. Полосы поглощения внеплоскостных колебаний С—Н и деформационных колебаний кольца ( $\beta$ -кольцевые) алкилпиридинов представлены в табл. VI приложения Г.

Данные по положению полос внеплоскостных деформационных колебаний СН ( $\nu_{\text{CH}}$ ) и деформационных колебаний кольца ( $\beta$ -кольцевых) трех пятичленных гетероароматических циклов приведены в табл. VII приложения Г. Спектр пиридина дан на рис. 35.



Р и с. 35. Пиридин,  $C_5H_5N$  [м. в. 79,10, т. кип. 115—115,5 °С,  $d_4^{25}$  0,9780,  $n_D^{20}$  1,5102 (лит.), жидкая пленка].

А—валентные колебания ароматических С—Н, 3080—3010  $cm^{-1}$ ; Б—валентные колебания  $C\equiv C$  и  $C\equiv N$  кольца (скелетные полосы), 1600—1430  $cm^{-1}$ ; В—внеплоскостные деформационные колебания С—Н, 748, 703  $cm^{-1}$  (картину поглощения в области В для замещенных пиридинов см в табл VI приложения Г).

В интервалы частот, указанные в табл. VII приложения Г, попадают полосы поглощения гетероароматических соединений как с полярными, так и с неполярными заместителями в цикле

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones R. N., Sandorfy C., The Application of Infrared and Raman Spectrometry to the Elucidation of Molecular Structure, chapt. IV, vol. IX, in A. Weissberger, Technique of Organic Chemistry, Interscience, New York, 1956, pp. 247—580.
2. Miller F. A., Applications of Infrared and Ultraviolet Spectra to Organic Chemistry, vol. III, in H. Gilman, Organic Chemistry, An Advance Treatise, Wiley, New York, 1953, pp. 122—177.
3. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
- 3а. Беллами Л., Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», М., 1971 (см. также [52]).
4. Кросс А., Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, ИЛ, М., 1961.
5. Randall H. M., Fowler R. G., Fuson N., Dangi J. R., Infrared Determination of Organic Structures, D. Van Nostrand, New York, 1949.
6. Williams V. Z., Infrared Instrumentation and Techniques, Rev. Sci. Instruments, 19, 135—178 (1948).
7. Герцберг Г., Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИЛ, М., 1949 (теория).
8. Barnes R. B., Gore R. C., Liddel U., Williams V. Z., Infrared Spectroscopy, Reinhold, New York, 1944.
9. Sutherland G. B. G. M., Infrared and Raman Spectra, Methuen, London, 1935 (theory).
10. Bauman R. P., Absorption Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
11. Randall H. M., Fowler R. G., Fuson N., Dangi J. R., Infrared Determination of Organic Structures, D. Van Nostrand, New York, 1943.
12. Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York and London, 1964.
13. Наканиси К., Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», М., 1965.
14. Прикладная инфракрасная спектроскопия, под ред. Д. Кендалла, «Мир», М., 1970.
15. Flett M. St. C., Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infrared, Elsevier, Amsterdam, 1963.
16. Szymanski H. A., Correlation of Infrared and Raman Spectra of Organic Compounds, Hertillon Press, 1969.
17. Szymanski H. A., ed., Raman Spectroscopy: Theory and Practice, Plenum Press, New York, 1961, vol. 1; 1970, vol. 2.
18. Strouts C. N. R., Wilson H. N., Parry-Jones R. T., Chemical Analysis — The Working Tools, vol. II, Clarendon Press, Oxford, 1962.
19. Дайер Д. Р., Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений, «Химия», М., 1970.
20. Katritzky A. R., ed., Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, vol. II, Academic Press, New York and London, 1963.
21. Szymanski H. A., IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, Plenum Press, New York, 1964.
22. Szymanski H. A., Interpreted Infrared Spectra, vol. I, II, III, Plenum Press, New York, 1964—1967.
23. Davies, Mansel, ed., Infrared Spectroscopy and Molecular Structure — An Outline of Principles, Elsevier, Amsterdam and London, 1963.

- 24 Rao C N R, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York and London, 1963
- 25 Phillips J P., *Spectra-Structure Correlation*, Academic Press, New York, 1964
- 26 Potts W J, Jr, *Chemical Infrared Spectroscopy vol I*, Techniques Wiley, New York, 1963
- 27 Miller R G J, ed, *Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy*, Heyden London, 1965
- 28 Meloon C E, *Elementary Infrared Spectroscopy*, Macmillan, New York, 1963
- 28a Cole A R H, *Applications of Infrared Spectroscopy*, vol XI (part I), pp 133—173, in *Technique of Organic Chemistry*, A Weissberger, ed Interscience, New York, 1963
- 28б Tichy M, *The Determination of Intramolecular Hydrogen Bonding by Infrared Spectroscopy and its Applications in Stereochemistry*, vol 5, pp 115—299, in *Advances in Organic Chemistry Methods and Results*, R R Raphael, ed, Interscience, New York, 1964
- 28в Stewart J E, *Far Infrared Spectroscopy*, in *Interpretive Spectroscopy*, S K Freeman, ed, Reinhold, New York, 1965, p 131
- 28г Conley R T, *Infrared Spectroscopy* Allyn and Bacon, Boston, 2nd ed, 1972
- 28д Loader E J, *Basic Laser Raman Spectroscopy*, Heyden-Sadtler, London, New York, 1970 (см также [51])
- 28е Van der Maas J M *Basic Infrared Spectroscopy*, Heyden, London, 1969
- 28ж Финч А, Гейтс П, Редклиф К, Диксон Ф, Бенгли Ф, *Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии*, «Мир», М., 1973
- 28з Jones R N, DiGiorgio J B, Elliott J J, Nonnenmacher G A, *J Org. Chem.*, 30, 1822 (1965) Спектроскопия комбинационного рассеяния
- 28и Bentley F F, Smithson L D, Rozek A L, *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies ~700 to 300 cm<sup>-1</sup>*, A Collection of Spectra, Interpretation and Bibliography Wiley-Interscience, New York 1968
- 29 *Catalog of Infrared Spectrograms*, Sadtler Research Laboratories, 3314 20 Spring Garden St Philadelphia, Pennsylvania Спектры имеют указатели по названиям и по основным полосам (через интервал 1 мкм по всему спектру) Фирменное название Spec-Finder
- 30 *Catalog of Infrared Spectrograms*, American Petroleum Institute Research Project 44 Carnegie Institute of Technology Pittsburgh, Pa
- 31 *Catalog of Infrared Spectral Data*, Manufacturing Chemists Association Research Project, Chemical and Petroleum Research Laboratories, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa, to June 30, 1960, *Chemical Thermodynamics Properties Center*, Agricultural and Mechanical College of Texas, College Station, Texas, from July 1, 1960
- 32 *ASTM-Wyandotte Index, Molecular Formula List of Compounds, Names and References to Published Infrared Spectra* ASTM Special Technical Publications 131 (1962) and 131-A (1963), ASTM, 1916 Race St., Philadelphia 3, Pa Приведены спектры около 57 000 соединений в ближней средней и дальней ИК областях
- 33 *Hershenson H H, Infrared Absorption Spectra Index*, Academic Press, New York and London, 1959 and 1964 Два тома охватывают исследования, проведенные в период 1945—1962 гг
- 34 *An Index of Published Infrared Spectra*, M B B Thomas, ed, vols I and II, British Information Service, New York, 1960 Полностью до 1957 года Даются литературные ссылки на спектры, состояние вещества, область поглощения и приборы
- 35 *Documentation of Molecular Spectroscopy (DMS)*, Butterworths Scientific Publications, London, and Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstrasse, West Germany, in cooperation with the infrared Absorption Data Joint Com-

- mittee, London, and Institut für Spectrochemie und Angewandte Spectroskopie, Dortmund. Спектры приведены на кодированных картах. Издаются также кодированные карты с обзорами статей, связанных с ИК-спектроскопией.
36. *Szymanski H. A.*, Infrared Band Handbook, Plenum Press, New York, 1963, Infrared Band Handbook, Supplements 1 and 2, Plenum Press, New York, 1964, 259 pp. Infrared Band Handbook, Supplements 3 and 4, Plenum Press, New York, 1965. Infrared Band Handbook, Second Revised and Enlarged Edition, IFI/Plenum, New York, 1970, 2 vol.
  37. IRDC Cards: Infrared Data Committee of Japan (S. Mizushima). Handled by Nankodo Co., Haruki-cho, Tokyo.
  - 38а. The NRC-NBS (Creitz) File of Spectrograms, issued by National Research Council-National Bureau of Standards Committee on Spectral Absorption Data, National Bureau of Standards, Washington 25, D. C. Спектры приведены на картах с перфорацией по периметру.
  - 38б. Sadtler Reference Spectra — Commonly Abused Drugs IR and UV Spectra, 1972, 600 IR Spectra, 300 UV Spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc.
  - 38в. Sadtler Reference Spectra — Gases and Vapors High Resolution Infrared, 1972, 150 spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc.
  - 38г. Sadtler Reference Spectra — Inorganics IR Grating, 1967, 1300 spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc.
  - 38д. Sadtler Reference Spectra — Organometallics IR Grating, 1966, 400 spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc.
  - 38е. Sadtler Standard Infrared Grating Spectra, 1972, 26 000 spectra in 26 volumes, Sadtler Research Laboratories, Inc.
  - 38ж. Sadtler Standard Infrared Prism Spectra, 1972, 43 000 spectra in 43 volumes, Sadtler Research Laboratories, Inc.
  - 38з. *Flett M. St. C.*, Characteristic Frequencies of Chemical Groups in the Infrared, American Elsevier, New York, 1969.
  - 38и. Ministry of Aviation Technical Information and Library Services, ed., An Index of Published Infrared Spectra, vols. 1 and 2, London, Her Majesty's Stationery Office, 1960.
  - 38к. *Brown C. R., Ayton M. W., Goodwin T. C., Derby T. J.*, Infrared — A Bibliography, Washington, D. C., Library of Congress, Technical Information Division, 1954.
  - 38л. *Dobriner K., Katzenellenbogen E. R., Jones R. N.*, Infrared Absorption Spectra of Steroids — An Atlas, vol. 1, Interscience, New York, 1953.
  - 38м. *Лоусон К.*, Инфракрасные спектры поглощения неорганических веществ, «Мир», М., 1964.
  39. О спектрометрической номенклатуре см. журнал «Analytical Chemistry» (декабрьский номер каждого года).
  40. *Zeiss H. H., Minoru Tsutsui*, J. Am. Chem. Soc., 75, 897 (1953).
  41. *Reyes Z., Silverstein R. M.*, J. Am. Chem. Soc., 80, 6367 (1958).

#### Дополнительная литература

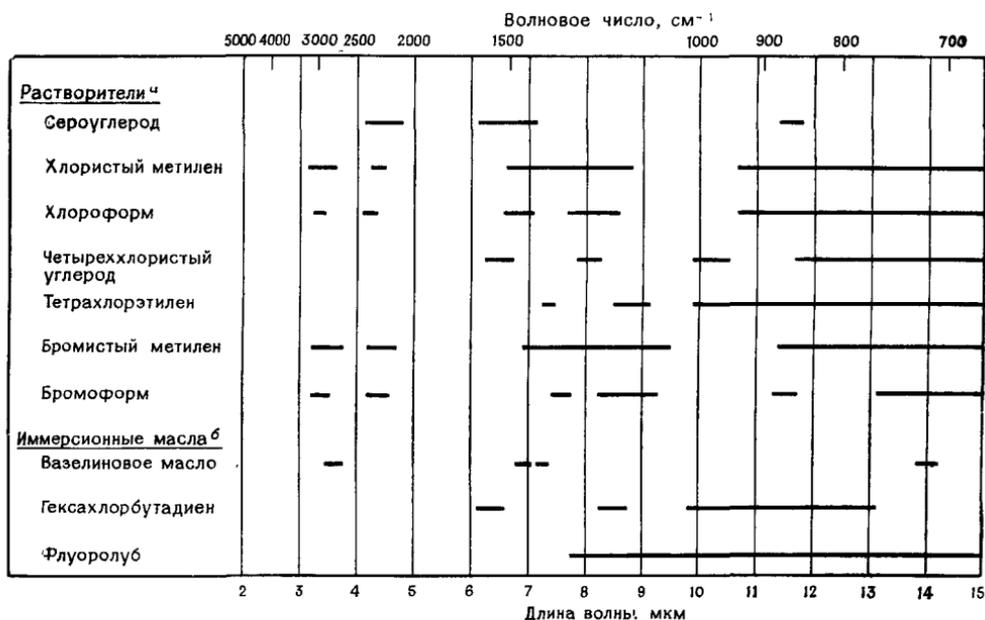
42. *Кесслер И.*, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, «Мир», М., 1964.
43. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, ИЛ, М., 1959.
44. *Бранд Дж., Эглинтон Г.*, Применение спектроскопии в органической химии, «Мир», М., 1967.
45. *Лизогуб А. П.*, Спектральный анализ в органической химии, «Техника», Киев, 1964.
46. *Грибов Л. А.*, Введение в молекулярную спектроскопию, «Наука», М., 1976.

47. *Казицына Л. А., Куплетская Н. Б.*, Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии, «Высшая школа», М., 1971.
48. *Гордон А., Форд Р.*, Спутник химика, «Мир», М., 1976.
49. *Харрик Н.*, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», М., 1970.
50. *Гилсон Т., Хендра П.*, Лазерная спектроскопия КР в химии, «Мир», М., 1973.
51. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.*, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», М., 1976.
52. *Bellamy L. J.*, The Infrared Spectra of Complex Molecules, vol. 1, 3rd ed., Chapman and Hall, London, 1975.
53. *Тарасов К. И.*, Спектральные приборы, «Машиностроение», Л., 1968.
54. Атлас спектров. ИК-, УФ-, КР- и ПМР-спектры растворителей, Новосибирск, 1975.
55. Справочная литература по молекулярной спектроскопии, Новосибирск, 1974.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## ДИАГРАММА И СПЕКТРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, ИММЕРСИОННЫХ МАСЕЛ И ДРУГИХ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБЫЧНО В ЛАБОРАТОРИЯХ

Области пропускания растворителей и иммерсионных масел



<sup>а</sup> В области спектра, которая не прочеркнута, пропускание растворителя больше 25% падающего света при толщине 1 мм

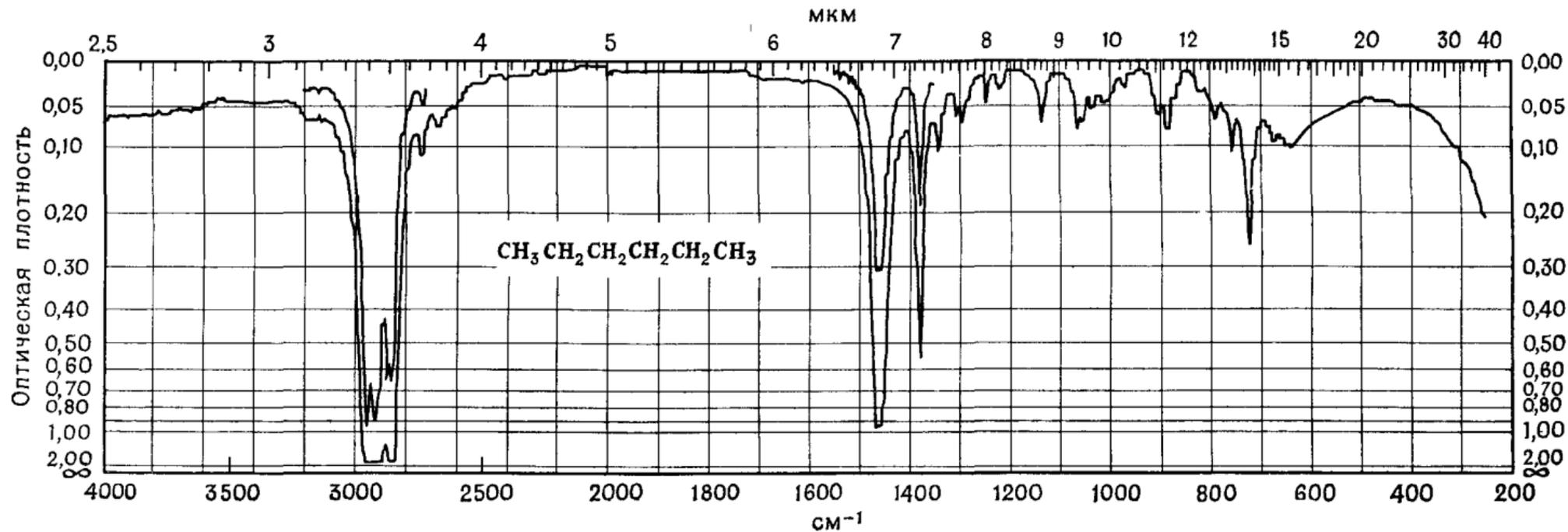
<sup>б</sup> Для иммерсионных масел не прочеркнутая область спектра соответствует прозрачности тонкой жидкой пленки.

## Алфавитный список и номера спектров, приведенных ниже

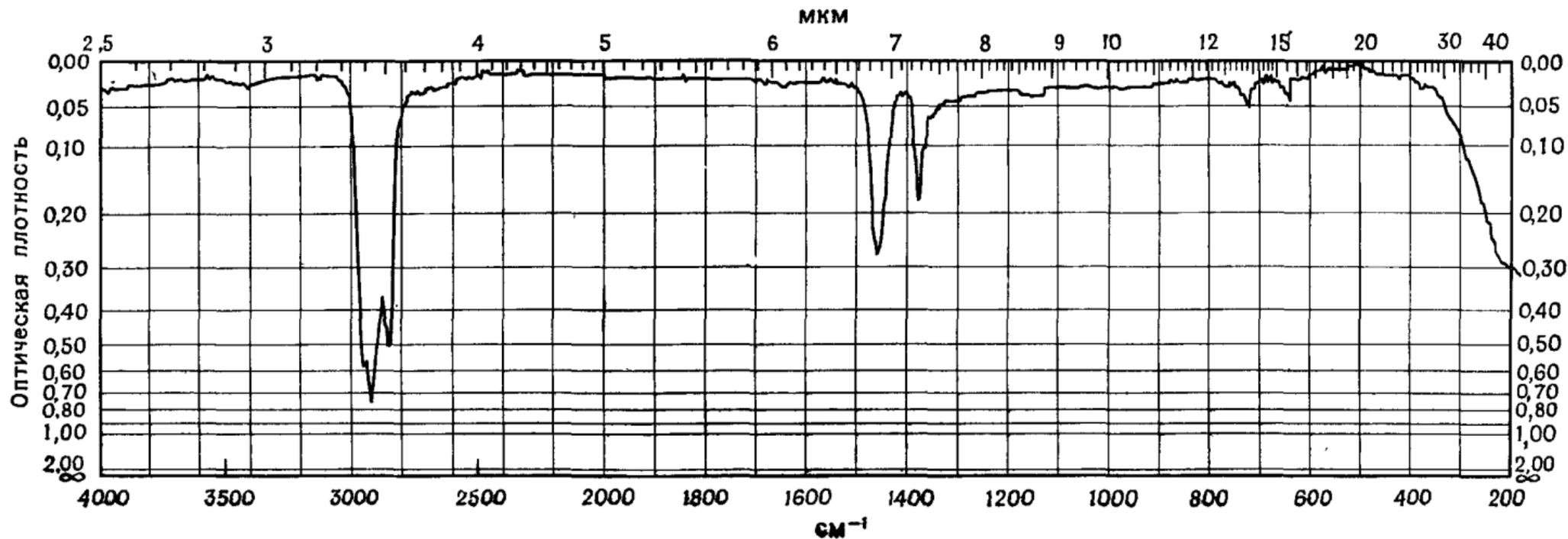
	№		№
Ацетон	17	Полистирол	7
Бензол	4	Сероуглерод	25
Бутанон-2	18	Силиконовая смазка	27
Вазелиновое масло	2	Тетрахлорэтилен	13
Гексан	1	Толуол	5
Диметилсульфоксид (ДМСО)	26	Трихлорэтилен	12
N, N-Диметилформамид (ДМФ)	28	Флуоролуб (углеводород, га- логенированный F и Cl)	14
<i>n</i> -Диоксан	23	Хлороформ	9
1,2-Дихлорэтан	11	Циклогексан	3
Диэтиловый эфир фталевой кислоты	21	Циклогексанон	19
Инден	8	Четыреххлористый углерод	10
<i>m</i> -Ксилол	6	Этилацетат	20
Метиловый спирт	15	Этиловый спирт	16
Петролейный эфир	24	Этиловый эфир	22

СПЕКТР № 1

ГЕКСАН,  $C_6H_{14}$  (м. в. 86,18, т. кип. 68—69 °С, жидкая пленка).

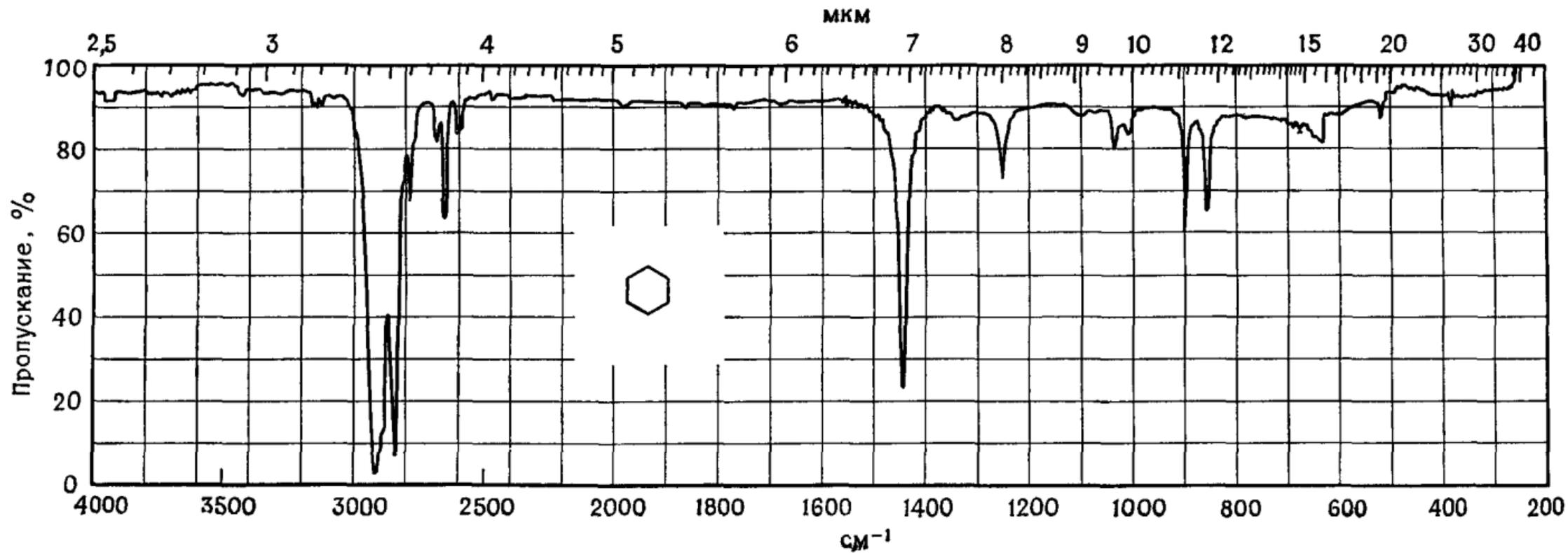


**СПЕКТР № 2**  
**ВАЗЕЛИНОВОЕ МАСЛО (жидкая пленка).**



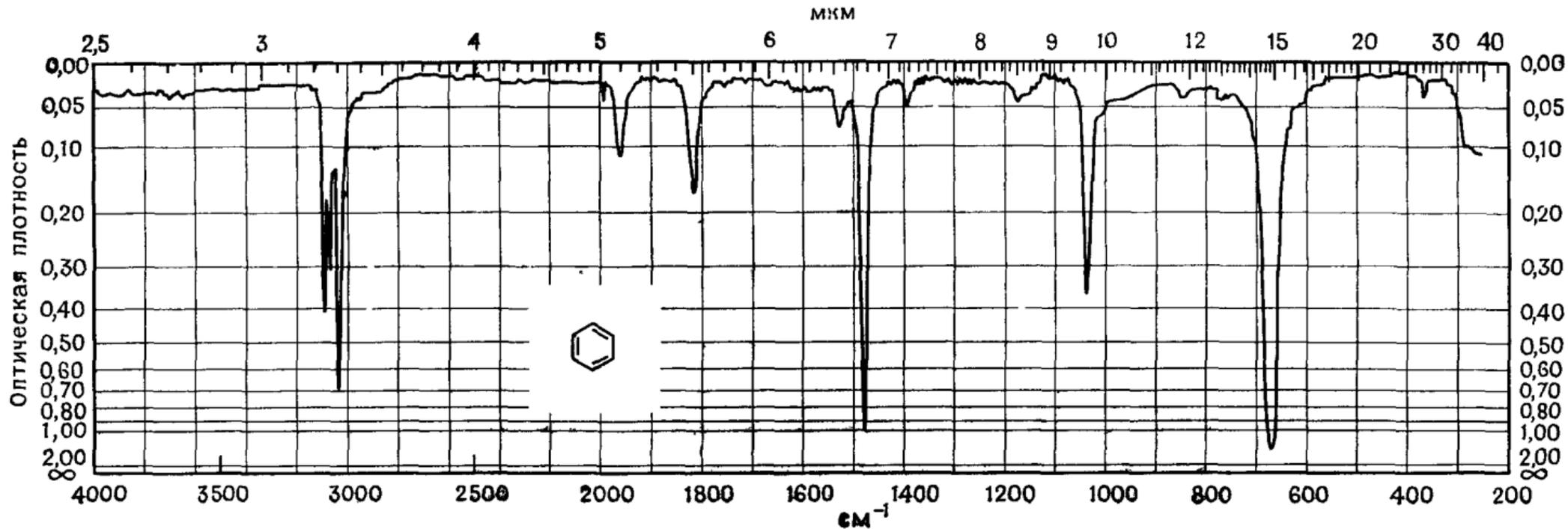
СПЕКТР № 3

ЦИКЛОГЕКСАН,  $C_6H_{12}$  [м. в. 84,16, т. пл. 6,47 °С,  $d_4^{20}$  0,7781,  $n_D^{20}$  1,4264 (лит.), жидкая пленка].

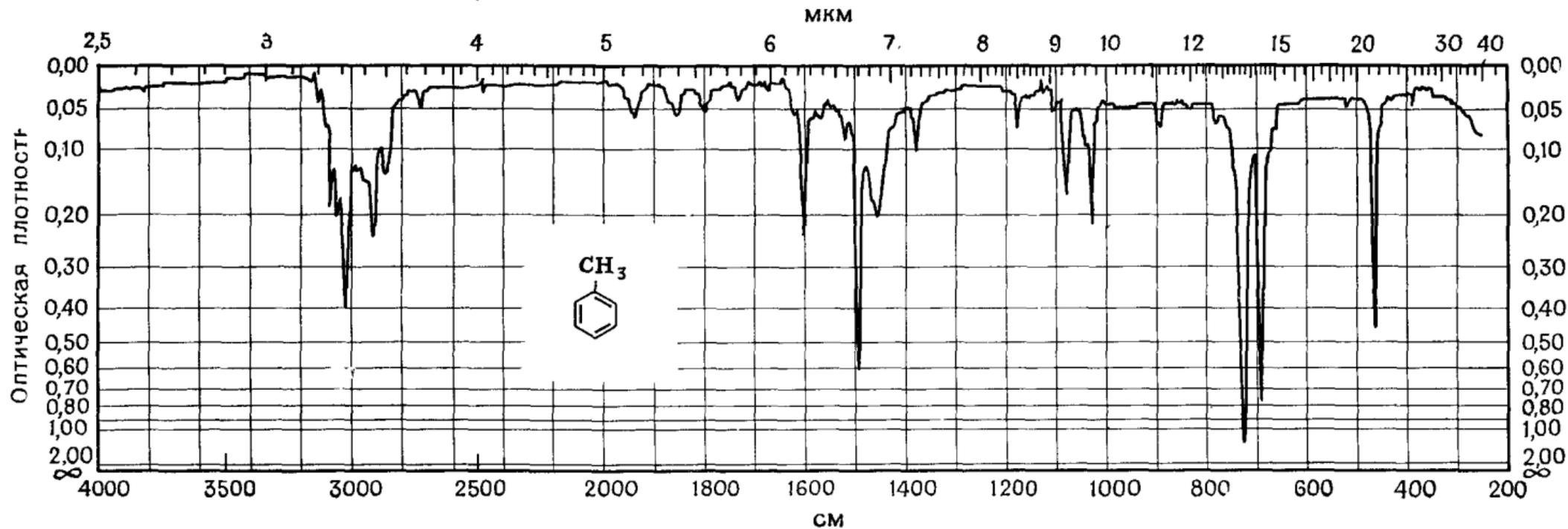


# СПЕКТР № 4

БЕНЗОЛ,  $C_6H_6$  [м. в. 78,11, т. кип. 80,1 °С,  $n_D^{20}$  1,5016,  $d_4^{15}$  0,8787 (лит.), жидкая пленка].

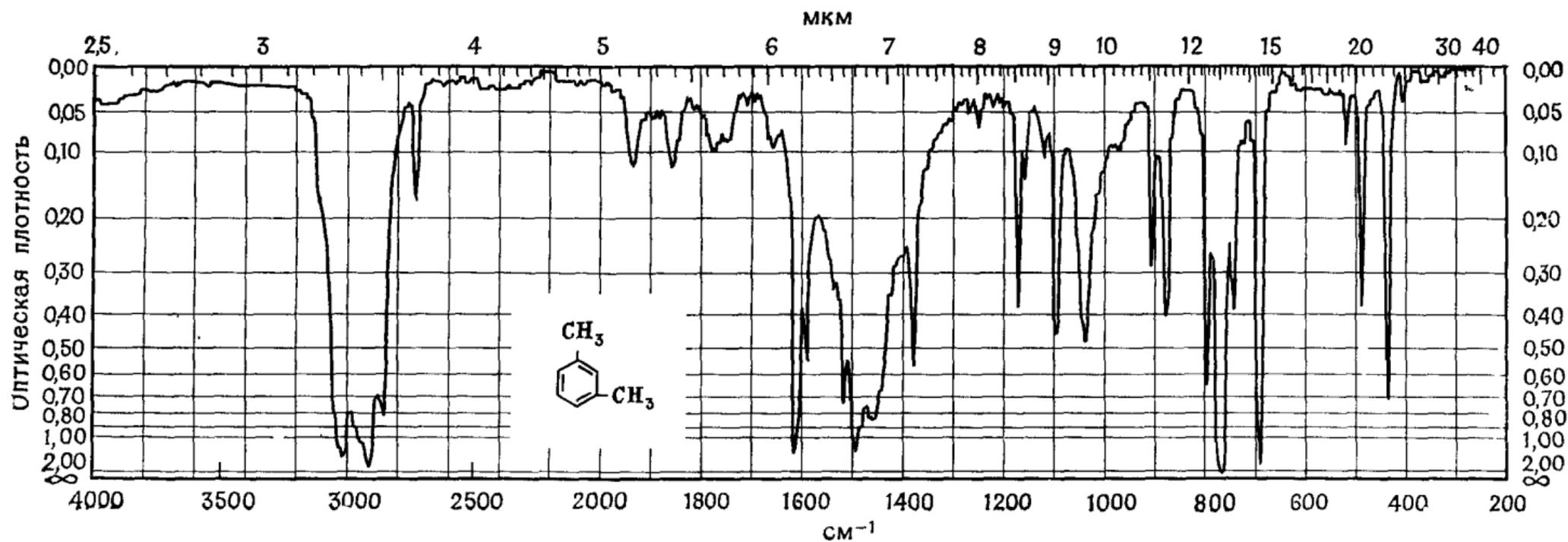


## СПЕКТР № 5

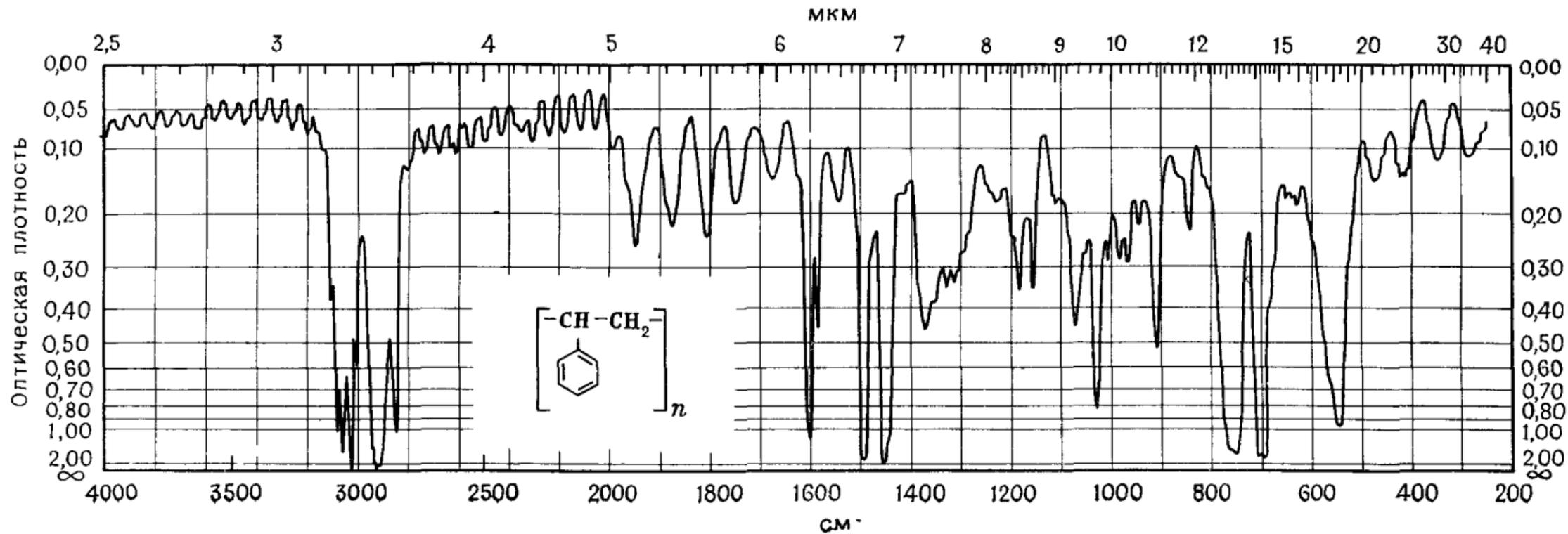
ТОЛУОЛ,  $C_7H_8$  [м. в. 92,14, т. кип. 110,6°C,  $n_D^{24}$  1,4893,  $d_4^{20}$  0,866 (лит.), жидкая пленка].

# СПЕКТР № 6

*m*-КСИЛОЛ, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> [м. в. 106,17, т. кип. 138—139 °С (лит.), жидкая пленка].

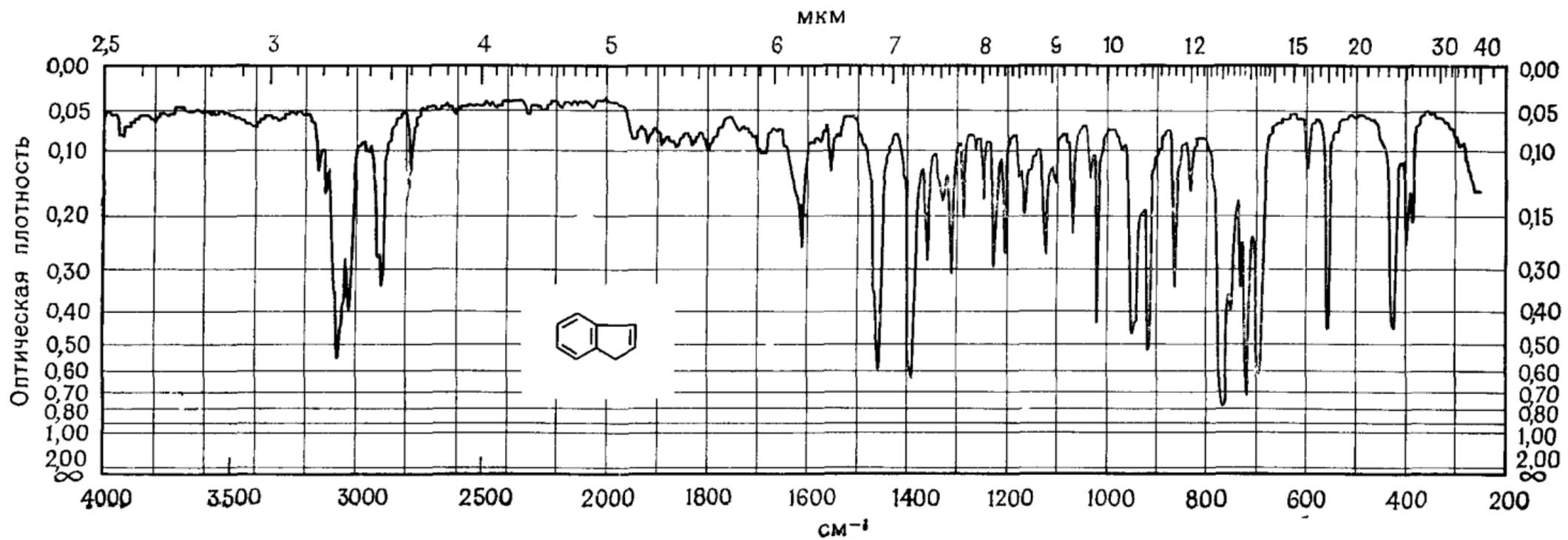


СПЕКТР № 7  
ПОЛИСТИРОЛ,  $(C_8H_8)_n$  [м. в. (104,15) $_n$ , пленка].



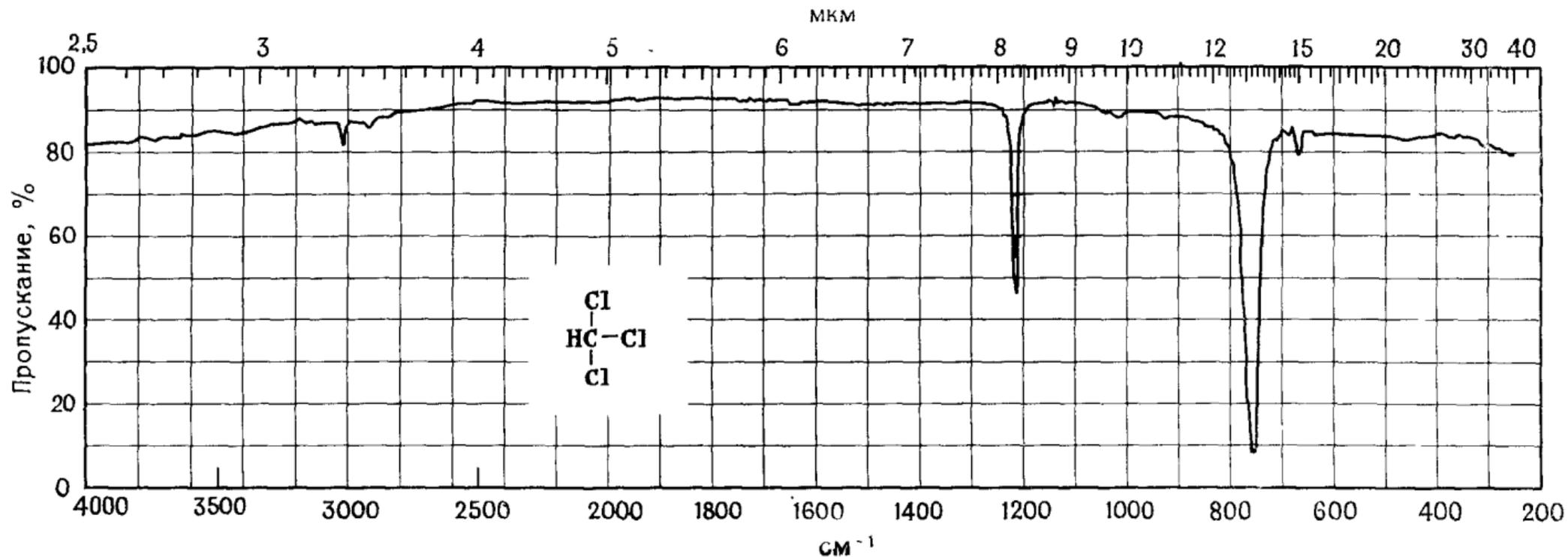
# СПЕКТР № 8

ИНДЕН,  $C_9H_8$  (м. в. 116,16, т. пл.  $-2^\circ C$ , т. кип.  $181^\circ C$ , жидкая пленка).



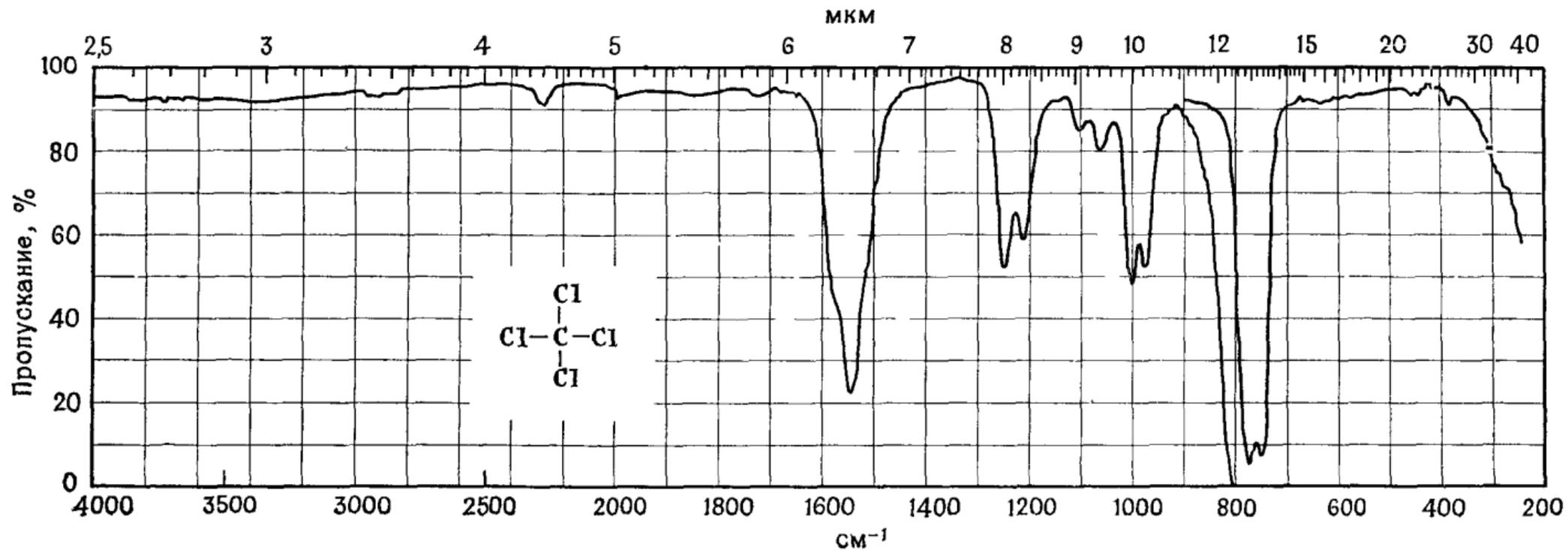
СПЕКТР № 9

ХЛОРОФОРМ,  $\text{CHCl}_3$  [м. в. 119,38, т. кип. 61—62 °С,  $n_D^{20}$  1,4476,  $d_{20}^{20}$  1,484 (лит.), жидкая пленка].



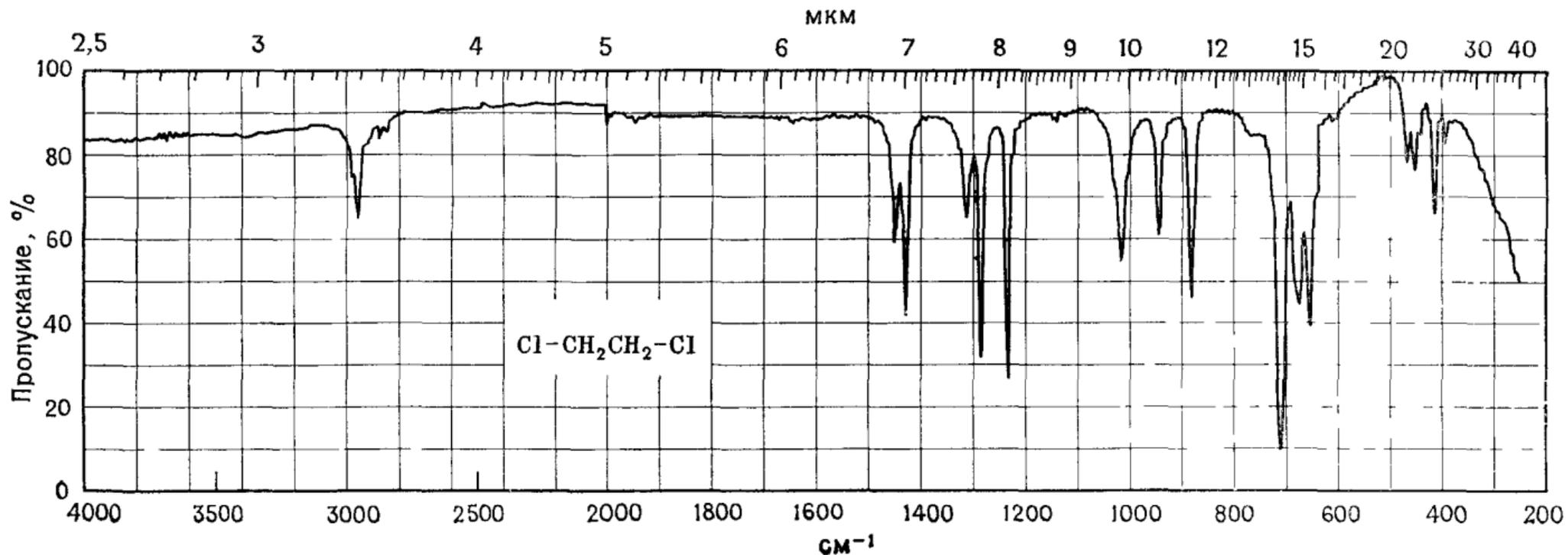
# СПЕКТР № 10

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД,  $\text{CCl}_4$ , [м. в. 153,82, т. кип. 76,7°C,  $n_D^{20}$  1,4607,  $d_{25}^{25}$  1,589 (лит.), жидкая пленка].



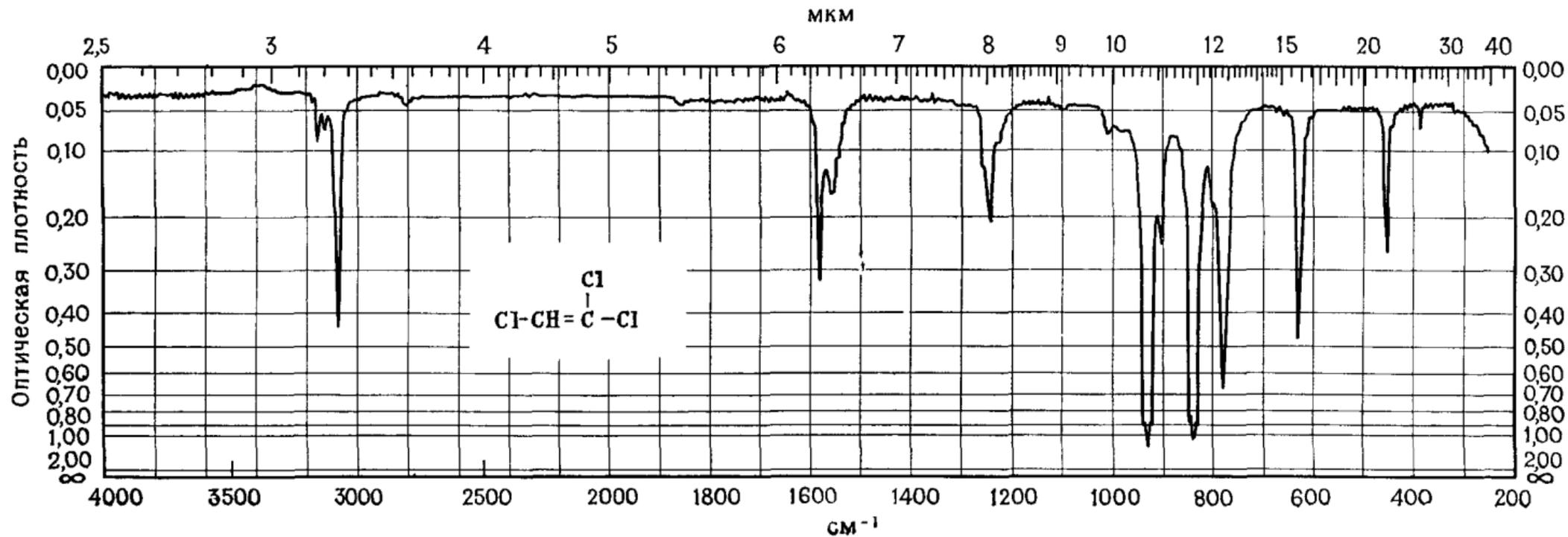
СПЕКТР № 11

1,2-ДИХЛОРЕТАН,  $C_2H_4Cl_2$  [м. в. 98,96, т. кип. 83—84 °С,  $n_D^{20}$  1,4443,  $d_4^{20}$  1,2569 (лит.), жидкая пленка].



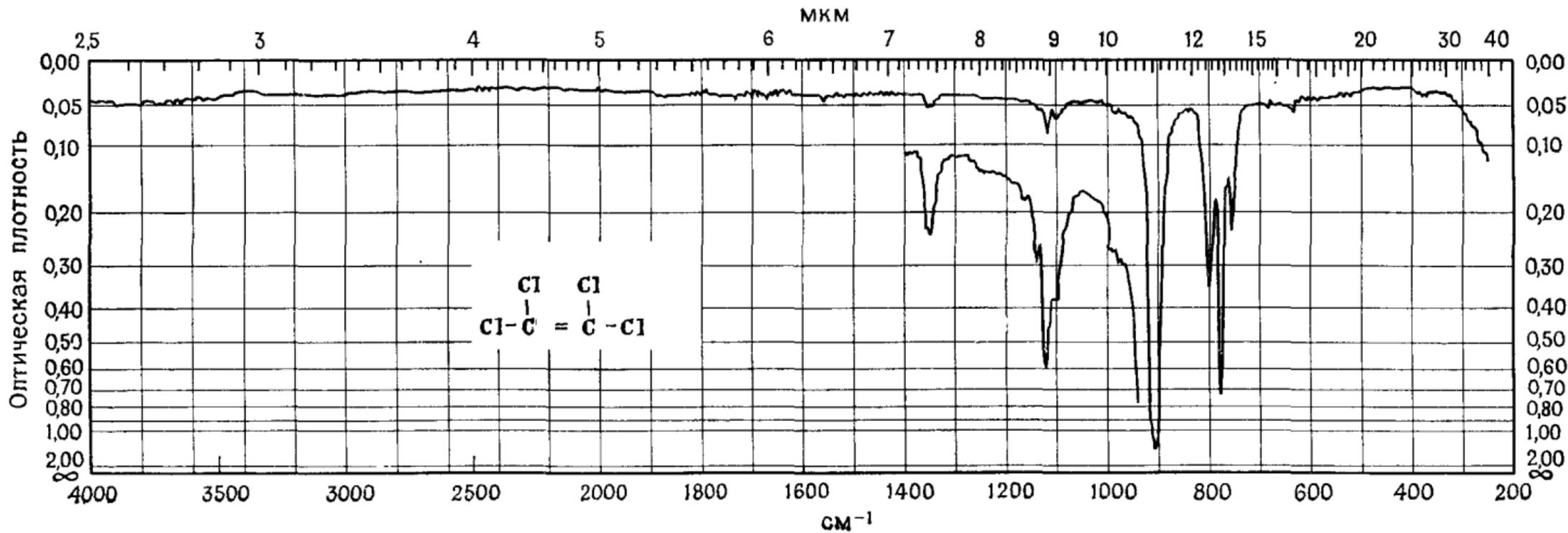
СПЕКТР № 12

ТРИХЛОРЭТИЛЕН,  $C_2HCl_3$  (м. в. 131,39, т. кип. 86,7 °С, жидкая пленка).

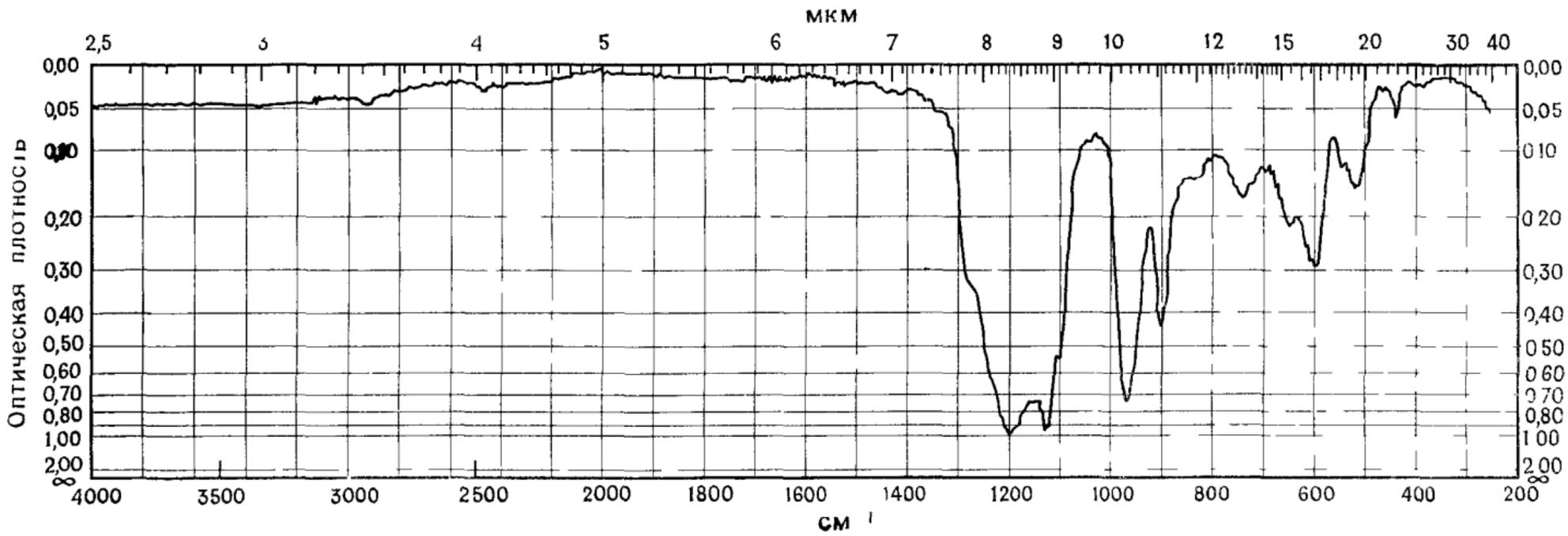


СПЕКТР № 13

ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕН,  $C_2Cl_4$  [м. в. 165, 83, т. кип. 121 °С,  $d_4^{15}$  1,6311,  $n_D^{20}$  1,5018 (лит.), жидкая пленка].

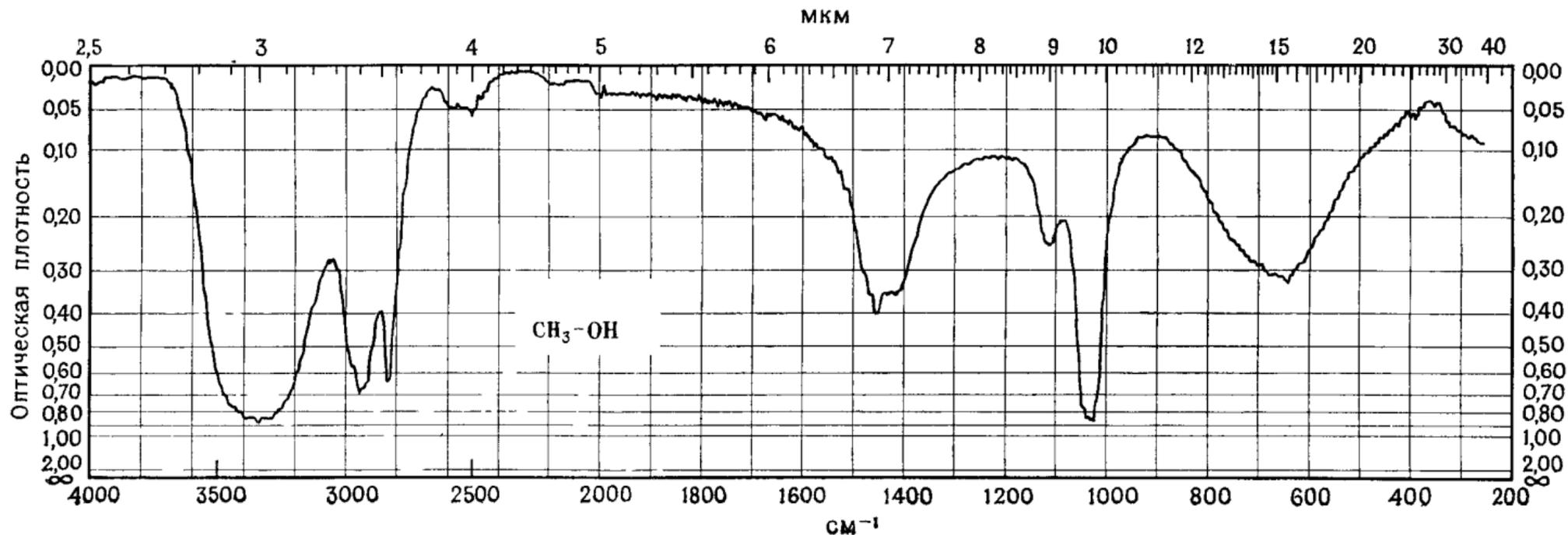


**СПЕКТР № 14**  
**ФЛУОРОЛУЬ (жидкая пленка).**



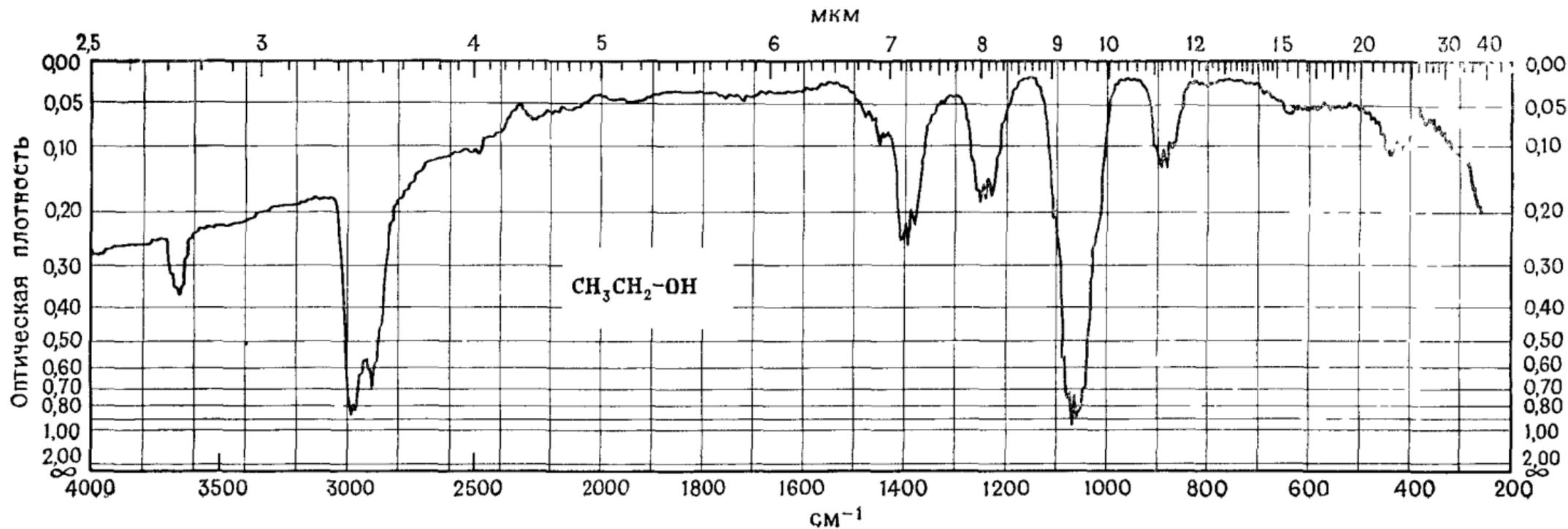
# СПЕКТР № 15

МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ,  $\text{CH}_3\text{O}$  [м. в. 32,04, т. кип. 64,7°C,  $d_4^{20}$  0,7915,  $n_D^{20}$  1,3292 (лит.), ледяная пленка].



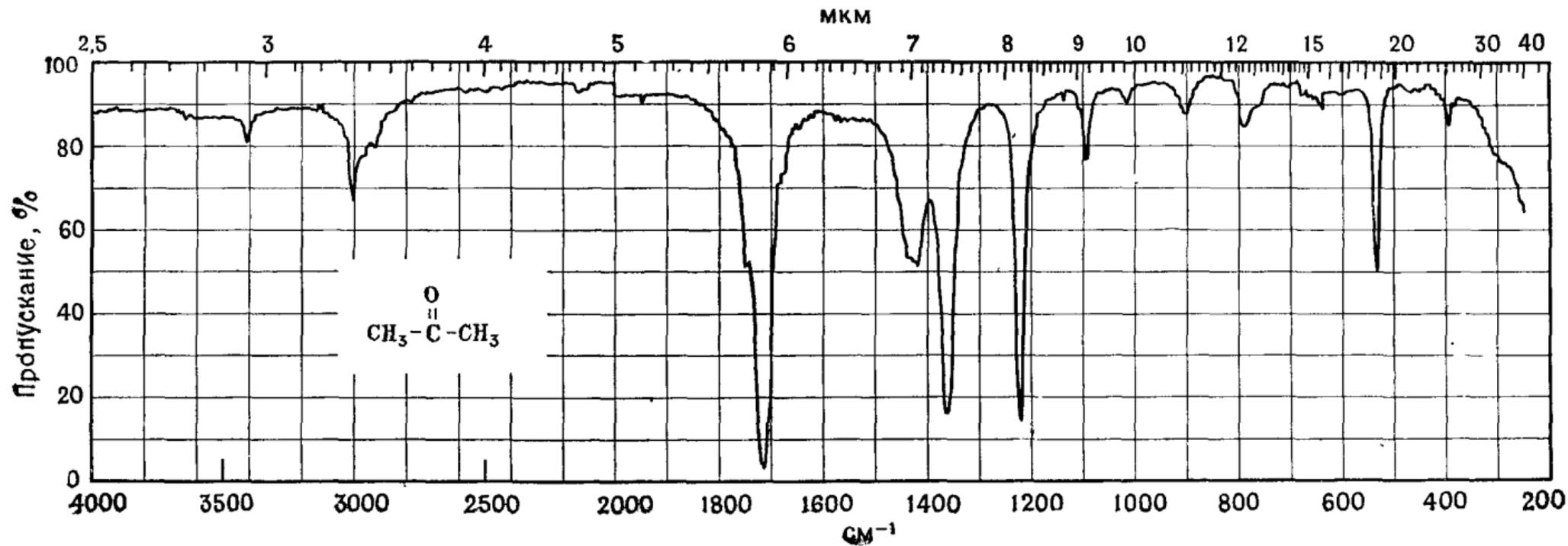
СПЕКТР № 16

ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ,  $C_2H_6O$  [м. в. 460,69, т. кип. 78,4°C (лит.), пары в газовой кювете длиной 10 см].



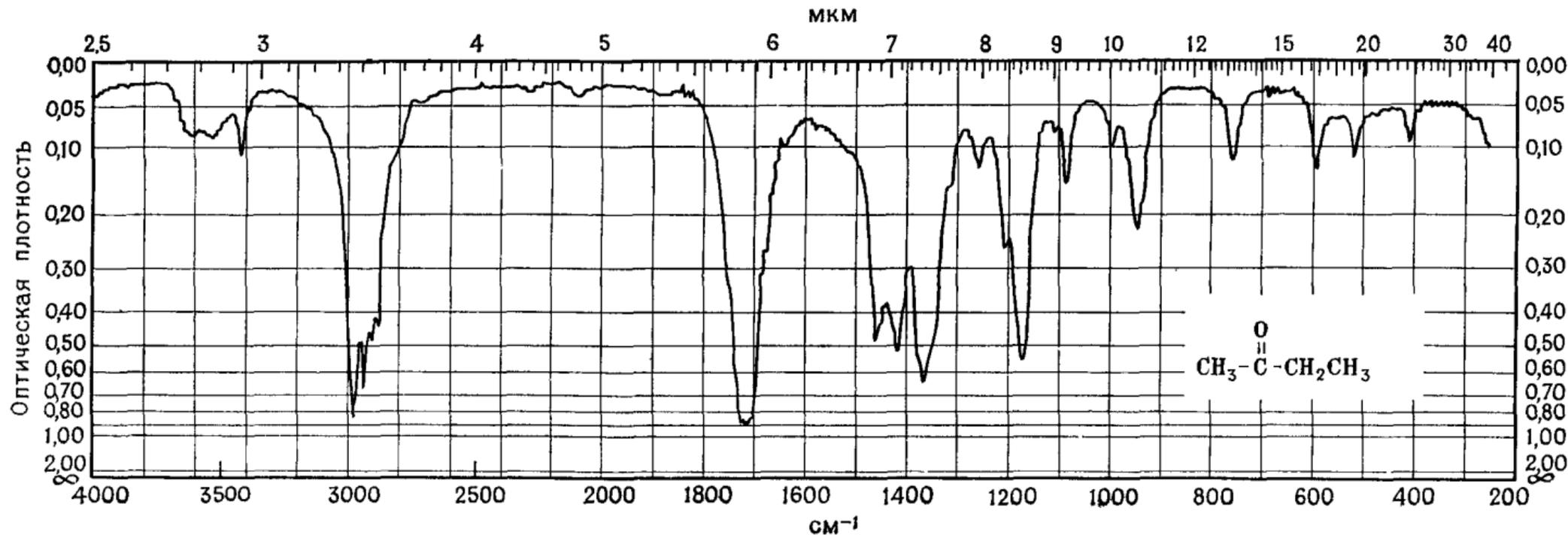
СПЕКТР № 17

АЦЕТОН,  $C_3H_6O$  [м. в. 58,08, т. кип. 56,5 °С, т. пл. -94 °С,  $n_D^{20}$  1,3591,  $d_{25}^{25}$  0,788 (лит.), жидкая пленка].



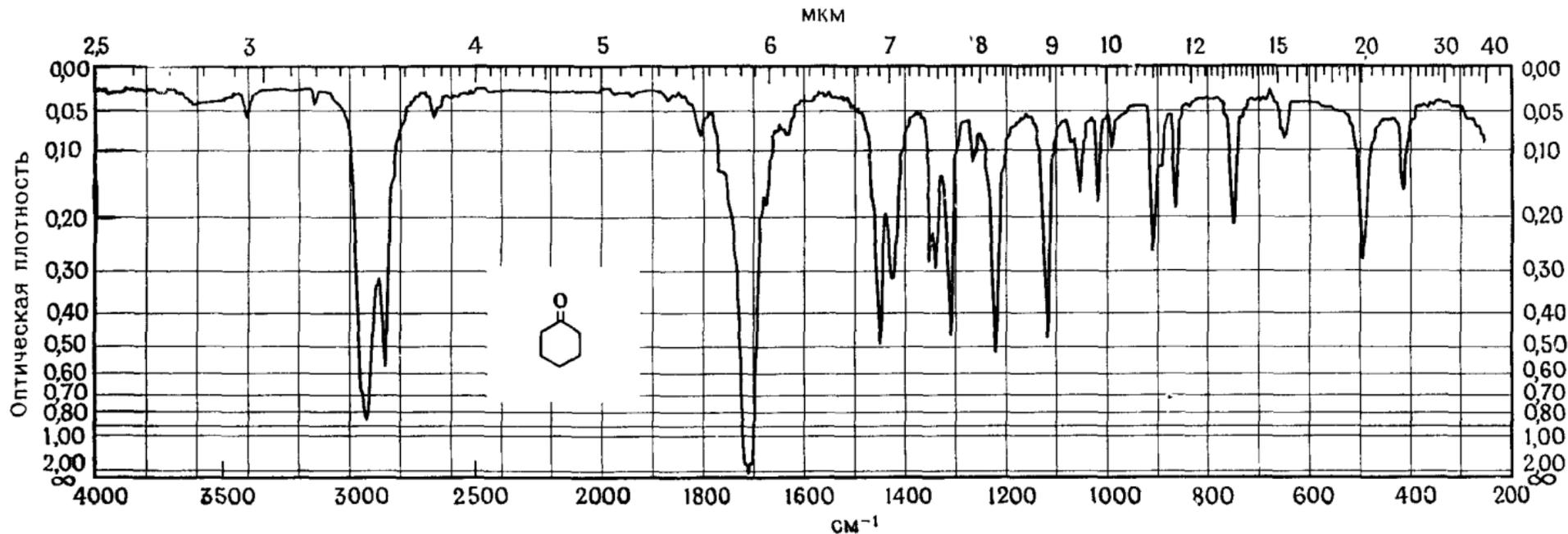
СПЕКТР № 18

БУТАНОН-2,  $C_4H_8O$  [м. в. 72,11, т. кип. 79,6 °С,  $d_4^{20}$  0,805,  $n_D^{15}$  1,3814 (лит.), жидкая пленка].



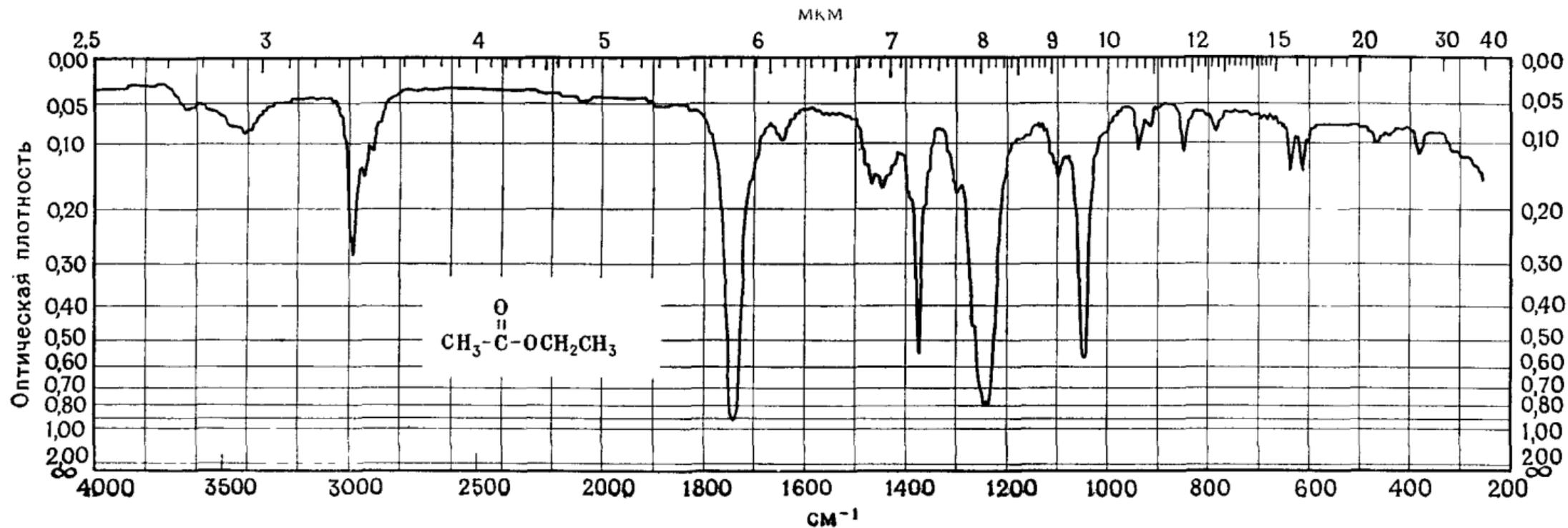
# СПЕКТР № 19

ЦИКЛОГЕКСАНОН,  $C_6H_{10}O$  (м. в. 98,15, т. кип. 154—156°C, жидкая пленка).



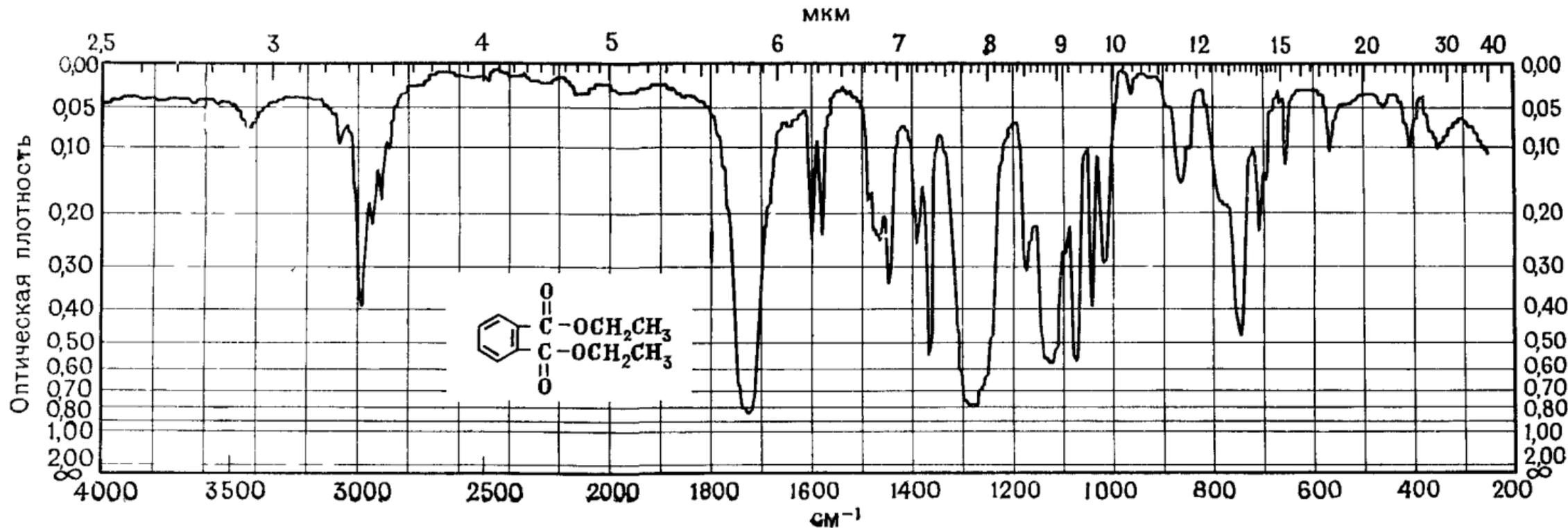
СПЕКТР № 20

ЭТИЛАЦЕТАТ,  $C_4H_8O_2$  [м. в. 88,11 г. кип. 77 °С,  $d_4^{20}$  0,902,  $n_D^{20}$  1,3719 (лит.), жидкая пленка].



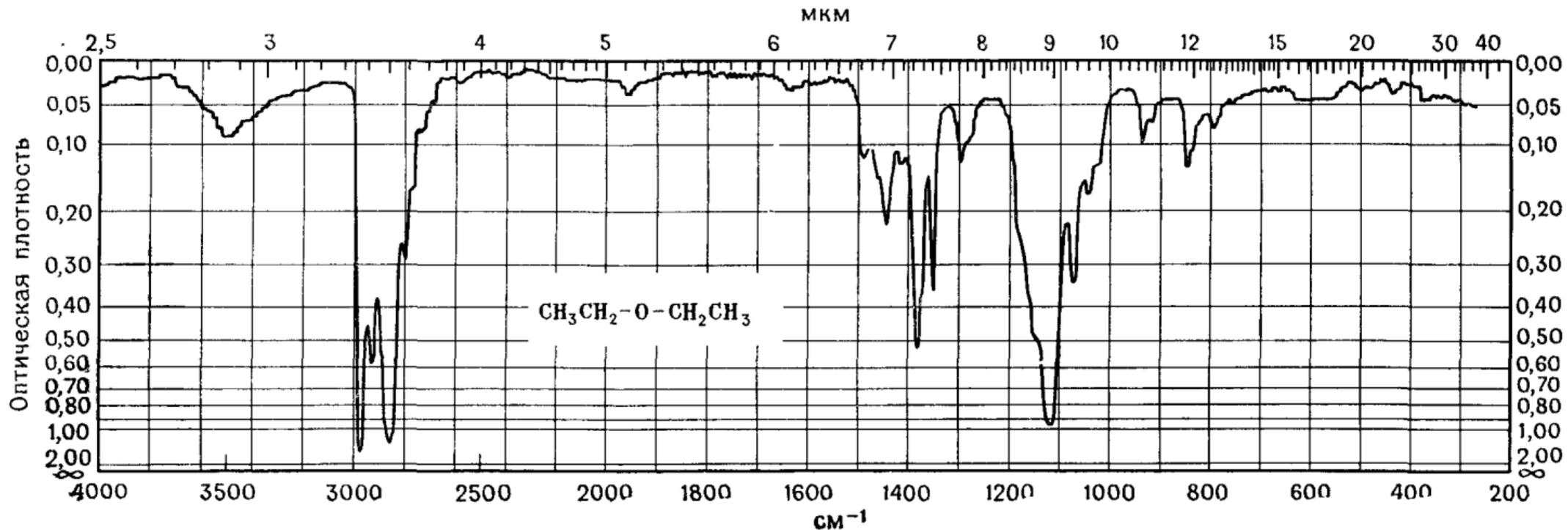
СПЕКТР № 21

ДИЭТИЛОВЫЙ ЭФИР ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ,  $C_{12}H_{14}O_4$  [м. в. 222,24, т. кип. 298—299 °С/735 мм (лит.) жидкая пленка].



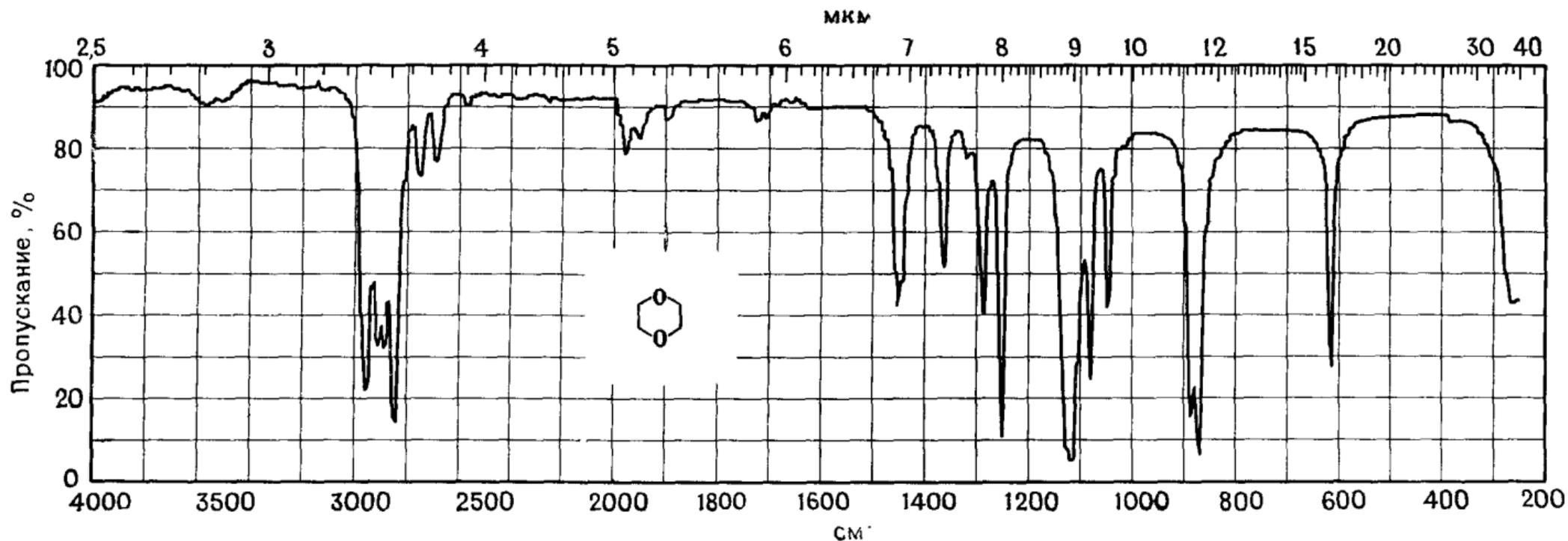
СПЕКТР № 22

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР,  $C_4H_{10}O$  [м. в. 74,12, т. кип. 34,6 °С,  $n_D^{15}$  1,35555,  $d_4^{20}$  0,7134 (лит.), жидкая пленка].

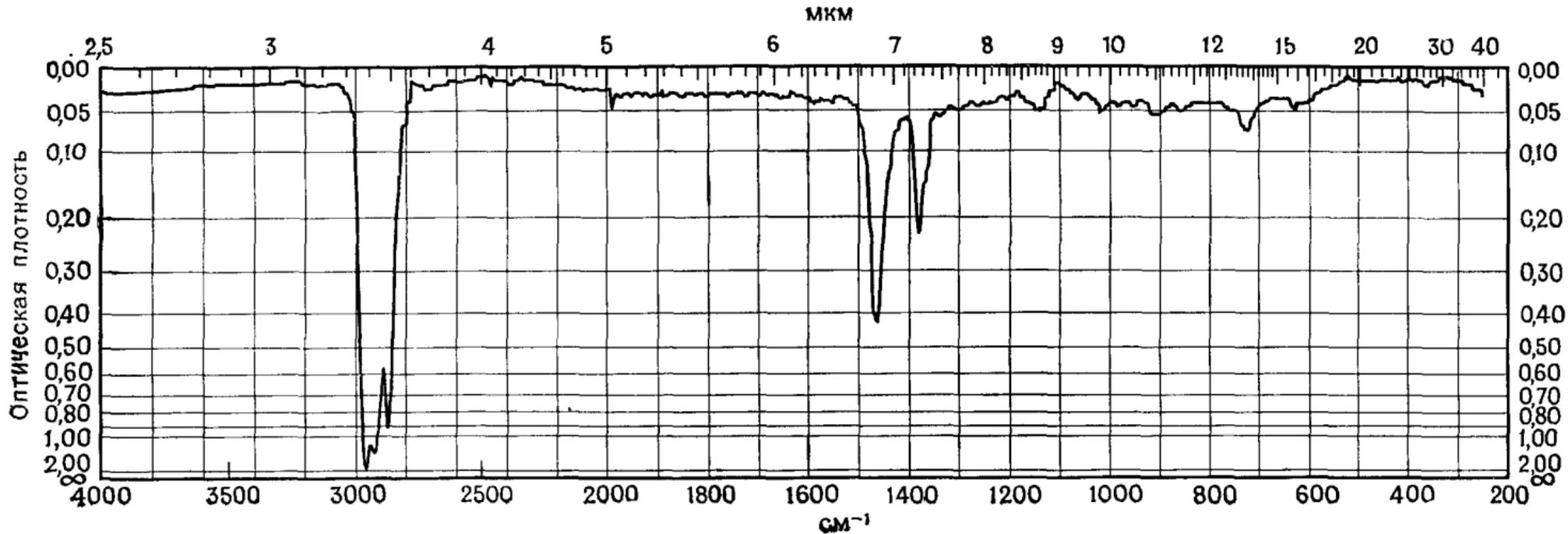


### СПЕКТР № 23

*n*-ДИОКСАН, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> [м. в. 88,11, т. пл. 11 °С, т. кип. 101 °С,  $d_4^{20}$  1,030,  $n_D^{20}$  1,4232 (лит.), жидкая пленка].

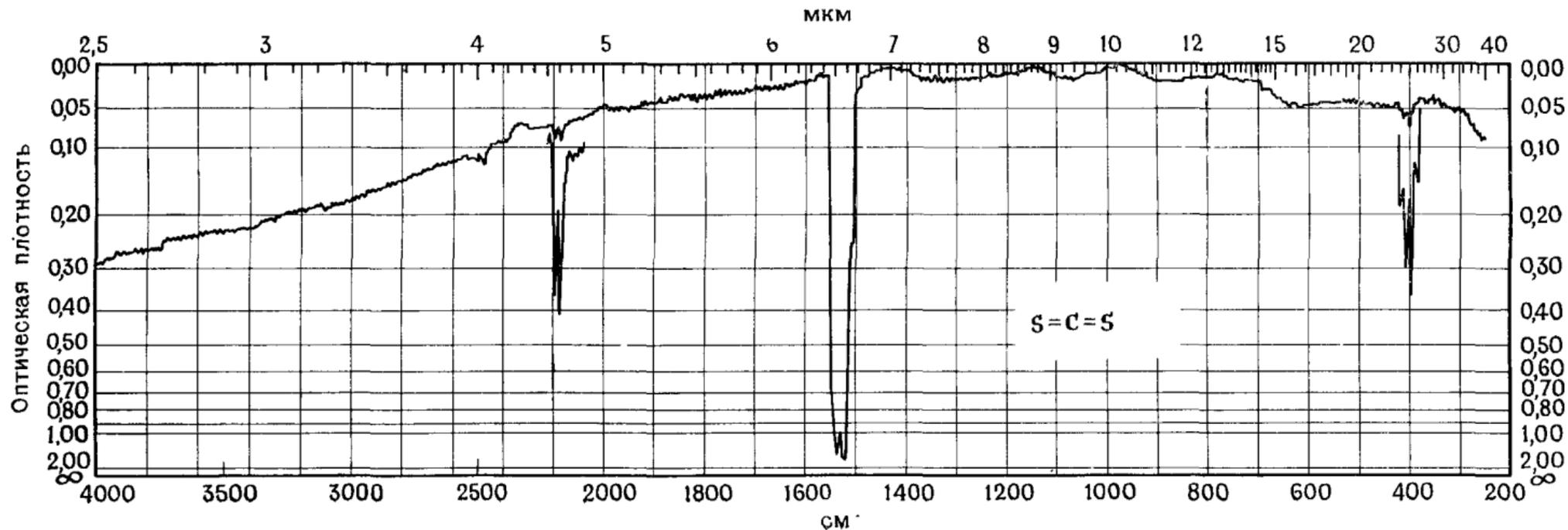


СПЕКТР № 24  
ПЕТРОЛЕЙНЫЙ ЭФИР (жидкая пленка).



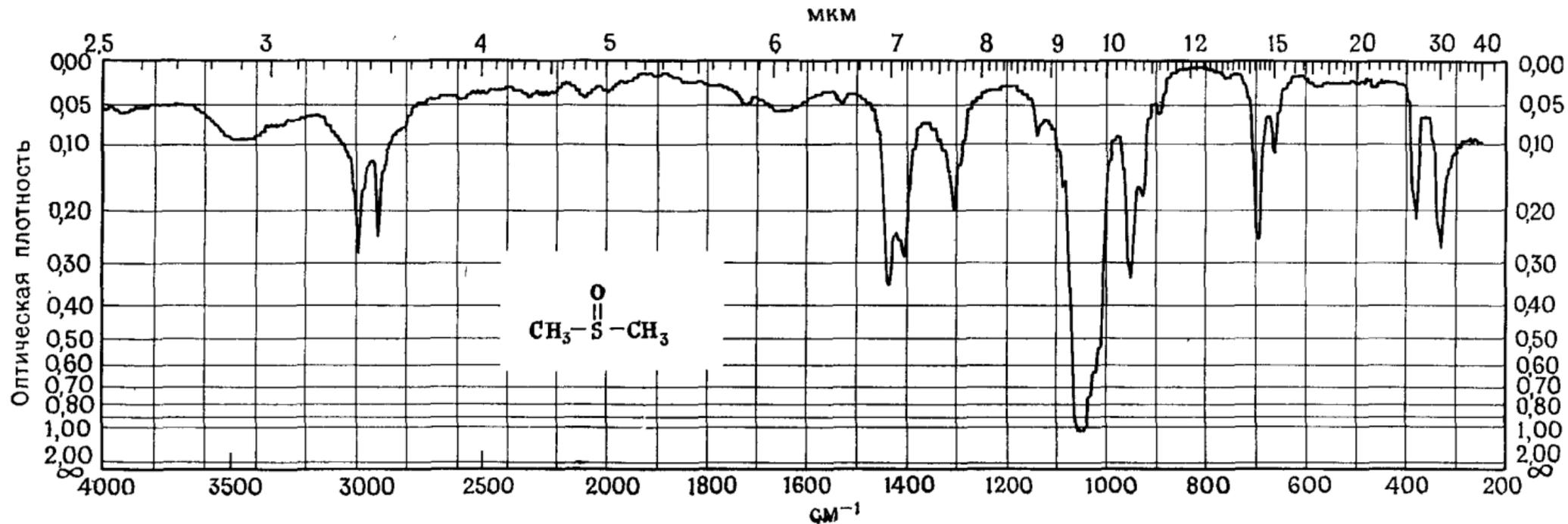
СПЕКТР № 25

СЕРОУГЛЕРОД,  $\text{CS}_2$  [м. в. 76,14, т. кип. 46—47 °С (лит.), пары в газовой кювете длиной 10 см].

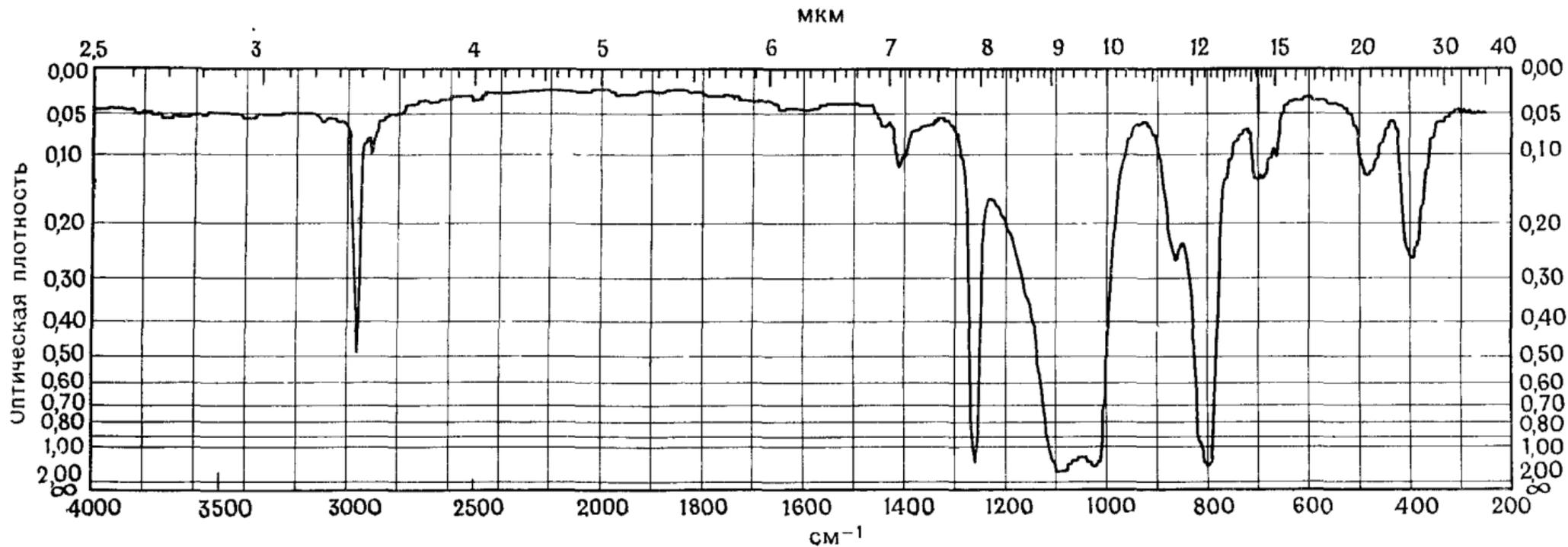


# СПЕКТР № 26

ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД,  $C_2H_6OS$  (м. в. 78,13, т. пл. 17—19°C. т. кип. 66—69°C/10 мм,  $d_4^{20}$  1,100,  $n_D^{20}$  1,478, жидкая пленка).

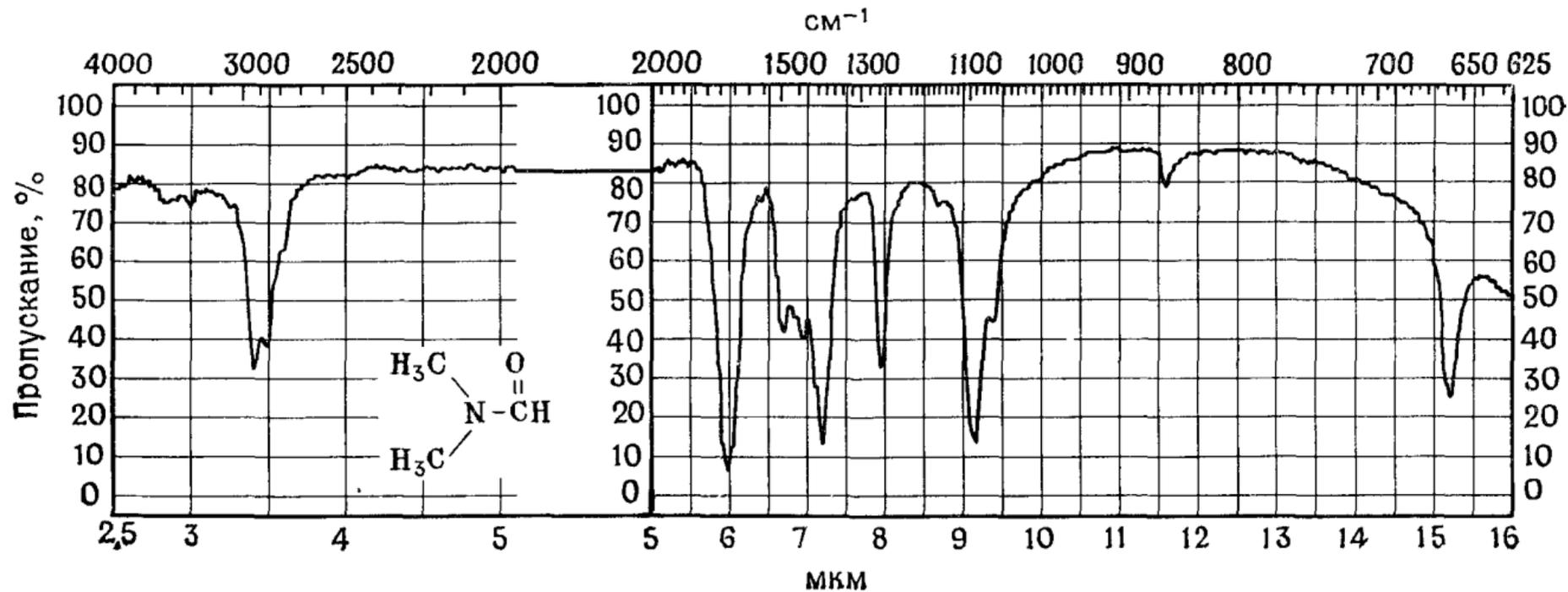


СПЕКТР № 27  
СИЛИКОНОВАЯ СМАЗКА (жидкая пленка).



СПЕКТР № 28

N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД,  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$  (м. в. 73,10,  $n_D^{20}$  1,4290, жидкая пленка).



Парафины

Олефины

виниловые 

транс 

цис 

винилиденовые 

тризамещенные 

тетразамещенные 

сопряженные 

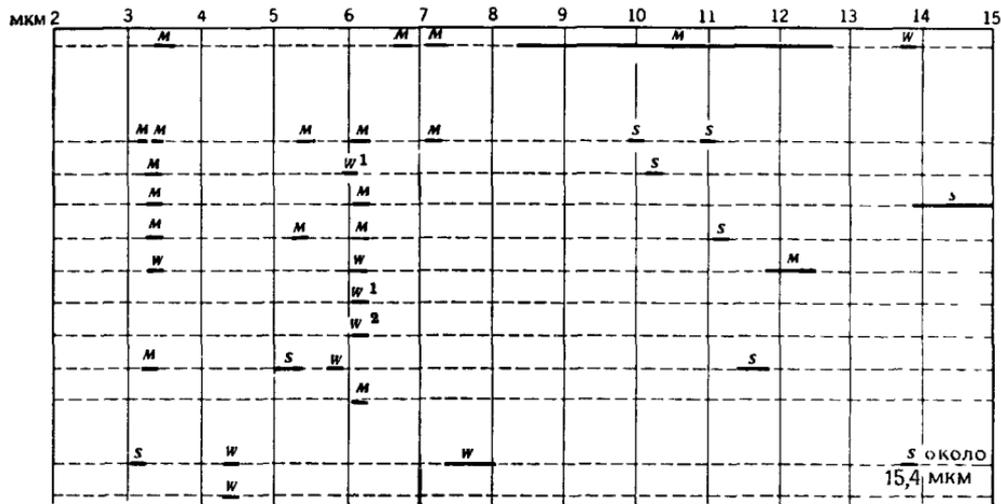
кумулярованные  $\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

циклические

Ацетилены

монозамещенные

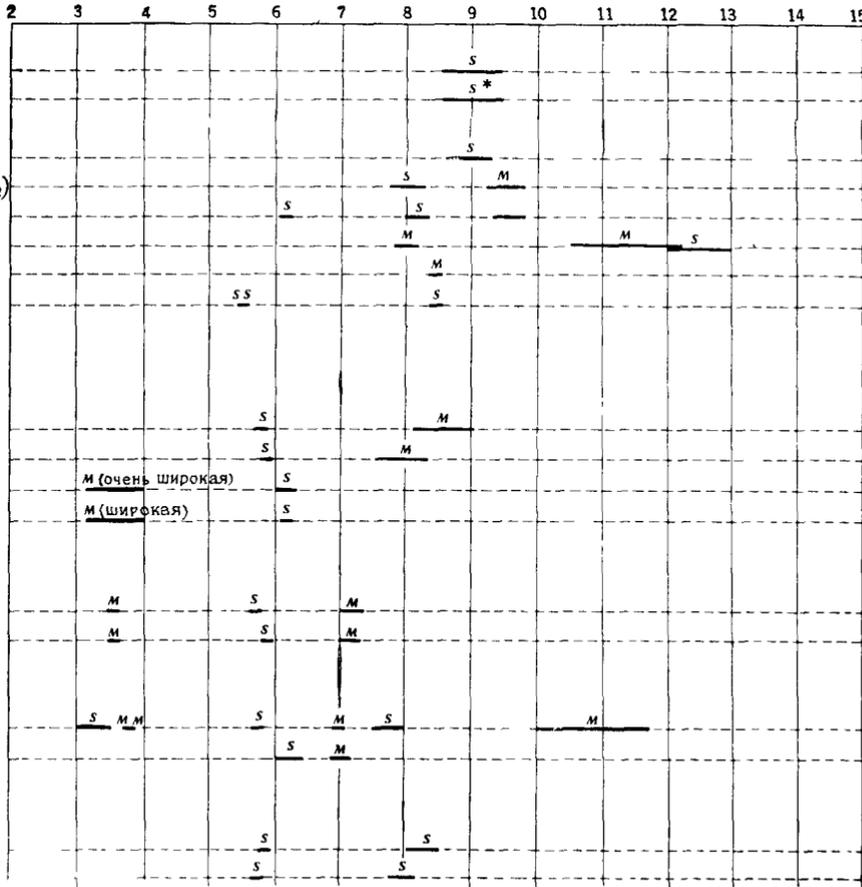
дизамещенные



Все интервалы поглощения обозначены жирной чертой. Интенсивности полос внутри интервала обозначены буквами; S — сильная, M — средняя, W — слабая. Например, монозамещенные моноядерные ароматические соединения (см. стр. 250) имеют две полосы между 1610 и 1560  $\text{см}^{-1}$ : более высокочастотную полосу средней интенсивности, более низкочастотную слабой интенсивности.



мкм 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15  
 Ацетали  
 Кетали  
 Простые эфиры  
 алифатические  
 ароматические (арил-O-CH<sub>3</sub>)  
 виниловые  
 циклические (элокси)  
 перекиси (алкилов и арилов)  
 перекиси (ацилов и ароилов)  
 Карбонильные соединения  
 Кетоны  
 диалкил(-CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>)  
 ароматические  
 енолы 1,3-дикетонов  
 о-оксиарилкетоны  
 Альдегиды  
 диалкил  
 ароматические  
 Карбоновые кислоты  
 димеры  
 карбоксилат-ион  
 Сложные эфиры  
 формиаты  
 ацетаты



\* Три полосы, иногда четвертая полоса для кеталей и пятая полоса для ацеталей



**Лактамы**растворы  
твердые

5 членные циклы

6-или 7-членные циклы

**Амины**

перв

алифатические

ароматические

втор

алифатические

ароматические

трет

алифатические

ароматические

**Соли аминов**

перв

втор.

трет

Ион аммония

**Нитрилы (RCN)**

алифатические

ароматические

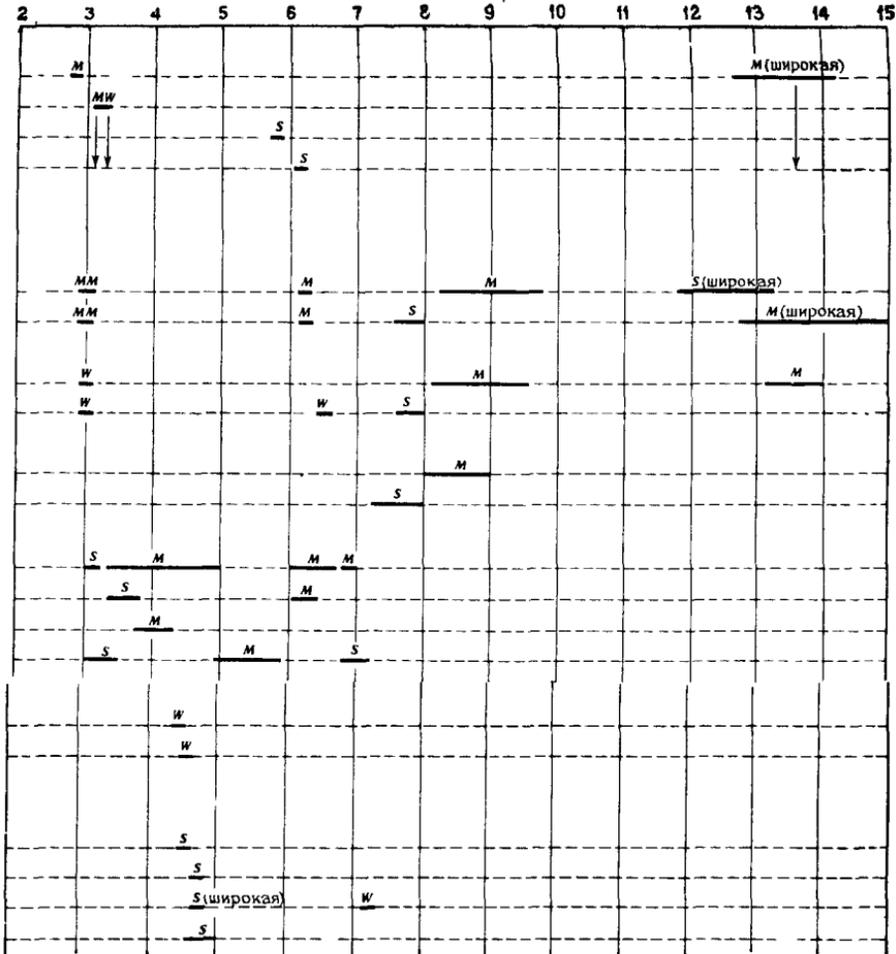
**Изонитрилы (RNC)**

алифатические

ароматические

Изоцианаты (RNCO)

Тиоцианаты (RSCN)

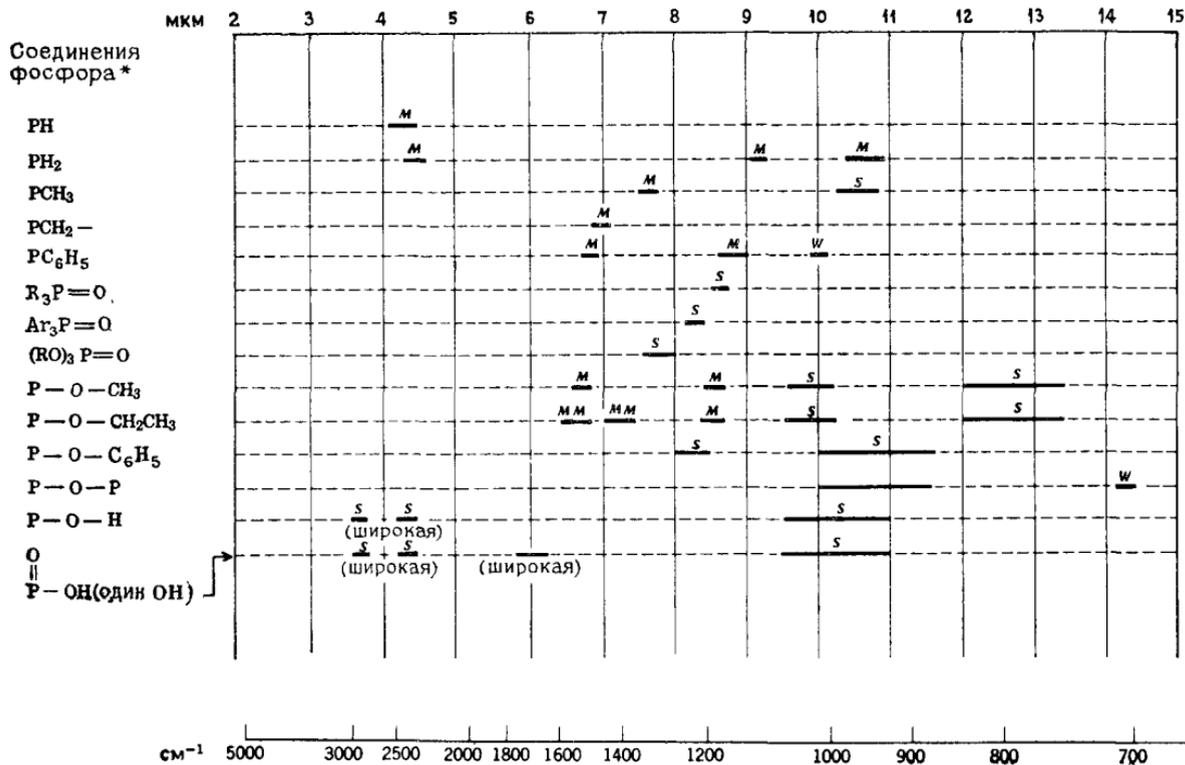




МКМ	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
втор. сульфонамиды (твердые) сульфонаты		M					S	S						
Галогенпроизводные														
-CH <sub>2</sub> Cl							S <sup>1</sup>	S <sup>1</sup>					S	
-CH <sub>2</sub> Br							S <sup>1</sup>	S <sup>1</sup>						
-CH <sub>2</sub> I							S <sup>1</sup>	S <sup>1</sup>						
-CF <sub>2</sub> -							S	S						
-CF <sub>3</sub>							S	S					S	
-C = CF <sub>2</sub>					S <sup>2</sup>									
-CF = CF <sub>2</sub>					S <sup>2</sup>									
арилфториды							S							
арилхлориды								S						
Соединения кремния *											S			
SiH														
SiH <sub>2</sub>														
SiH <sub>3</sub>														
SiCH <sub>3</sub>						M	S							
SiCH <sub>2</sub>						M	M							
SiC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>						M		M						S
алифатические SiO									S					
SiOCH <sub>3</sub>							M	S						
SiOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>							M	S						
SiOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>														
SiOSi														
SiOH		S							M			S		
SiF												S		
SiF <sub>2</sub>										S	M			
SiF <sub>3</sub>									S		M			

<sup>1</sup> Верное колебание CH<sub>2</sub>.

<sup>2</sup> VC=C.



Таблицы, относящиеся к этому поглощению, находятся в приложении Г.

# ПРИЛОЖЕНИЕ В

## ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ГРУППОВЫХ ЧАСТОТ<sup>a</sup>

Таблица 1

### Поглощение группы CH<sub>3</sub> (в см<sup>-1</sup>)

Структура	$\nu_s \text{CH}_3$	$\delta_{as} \text{CH}_3$	$\delta_s \text{CH}_3$
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3-\text{C} \\   \\ \text{O} \end{array}$	2872	1450	1375 (см. табл. IA)
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{(кетон)} \\   \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{R} \end{array}$	8000—2900 сл.	1450—1400	1375—1350
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3-\text{N} \end{array}$	2832—2815 <sup>b</sup>	1470—1440	1470—1440 (см. табл. IB)
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3-\text{N} \end{array}$	—	1450—1400	1400—1340
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{(амины и ими-} \\ \text{ны)} \end{array}$	2820—2760	—	1440—1390 (см. табл. IB)
$\begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{C} \text{ (амиды)} \\    \\ \text{O} \end{array}$	—	1500—1450	1420—1405
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	—	~1440	~1360
$\text{CH}_3-\text{X} \text{ (X=галоген)}$	—	—	1500—1250
$\text{CH}_3-\text{S}-$	—	1440—1415	1330—1290 (см. табл. IG)
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{Si}- \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	—	1429—1389	1280—1255 (см. табл. ID)
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3-\text{P}- \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	—	—	1330—1290

<sup>a</sup> Сл.—слабая, ср.—средняя, с.—сильная.

<sup>b</sup> Обертон полосы деформационного колебания CH<sub>3</sub>.

## Дополнения к табл. 1

Полосы поглощения группы  $\text{CH}_3$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) [12]

IA		
(алифатическая) — $\text{CH}_3$		$\left\{ \begin{array}{l} 2972-2952 \text{ с. (асимм. валентное)} \\ 2882-2862 \text{ слабее, чем полоса } 2960 \\ \text{(симм валентное)} \\ 1475-1450 \text{ ср. (асимм. деформацион-} \\ \text{ное)} \\ 1383-1377 \text{ ср. (симм. деформацион-} \\ \text{ное)} \end{array} \right.$
(ароматическая) — $\text{CH}_3$		$\left\{ \begin{array}{l} 2930-2920 \text{ ср.} \\ 2870-2860 \text{ ср.} \end{array} \right.$
— $\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$		1159—1151 ср.
(R) $\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$		$\left\{ \begin{array}{l} 1389-1381 \text{ ср.} \\ 1372-1368 \text{ по интенсивности равна} \\ \text{полосе } 1385 \\ 1171-1168 \text{ ср.} \\ 1150-1130 \text{ переменная интенсивность} \end{array} \right.$
(R = углеводородная группа)		
(R) — $\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{(R)}$		$\left\{ \begin{array}{l} 1391-1381 \text{ ср.} \\ 1368-1366 \text{ интенсивность } \frac{5}{4} \text{ интен-} \\ \text{сивности полосы } 1385 \\ 1221-1206 \text{ сл.} \\ 1191-1185 \text{ ср.} \end{array} \right.$
(R) — $\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_3$		$\left\{ \begin{array}{l} 1401-1393 \text{ ср.} \\ 1374-1366 \text{ вдвое интенсивнее поло-} \\ \text{сы } 1390 \\ 1253-1235 \text{ ср.} \\ 1208-1163 \text{ ср.} \end{array} \right.$
IB		
(RO) $\text{CH}_3$		$\left\{ \begin{array}{l} 2992-2955 \text{ с. (асимм. валентное)} \\ 2897-2867 \text{ с. (симм. валентное)} \\ 2832-2815 \text{ переменная (обертон де-} \\ \text{формационного колебания)} \\ 1470-1440 \text{ ср. (асимм. и симм. де-} \\ \text{формационные)} \end{array} \right.$
IV		
(алифатическая) — $\text{N}-\text{CH}_3$ (амин)		2805—2780 с.
(ароматическая) — $\text{N}-\text{CH}_3$		2820—2810
(алифатическая) — $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$		2825—2810, 2775—2765
(ароматическая) — $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$		2810—2790
IG		
(RS) $\text{CH}_3$		$\left\{ \begin{array}{l} 2992-2955 \text{ ср. (асимм. валентное)} \\ 2897-2867 \text{ ср. (симм. валентное)} \end{array} \right.$
(R—S—S) $\text{CH}_3$		$\left\{ \begin{array}{l} 1440-1415 \text{ ср. (асимм. деформацион-} \\ \text{ное)} \\ 1330-1290 \text{ сл. (симм. деформационное)} \end{array} \right.$
ID		
Si— $\text{CH}_3$		$\left\{ \begin{array}{l} 1440-1410 \text{ сл. (асимм. деформацион-} \\ \text{ное)} \\ 1270-1255 \text{ с. (симм. деформационное)} \end{array} \right.$

Таблица II

Поглощение группы  $\text{CH}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ )

Структура	$\nu_s \text{CH}_2$	$\delta_s \text{CH}_2$ (ножничное)	$\omega \text{CH}_2$ (верное)
$-\text{CH}_2-\text{R}$	—	—	— (см. табл. IА)
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ (ациклическая)	—	1435—1405	— (см. табл. IБ)
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ (малый цикл)	—	1475—1425 <sup>а</sup>	—
$-\text{CH}_2-\text{O}-$ (ациклическая)	—	1470—1435	— (см. табл. IБ)
$-\text{CH}_2-\text{O}-$ (малый цикл)	—	1500—1470 <sup>а</sup>	—
$-\text{CH}_2-\text{N}-$ (втор- и трет-аминны)	2820—2760	1475—1445	—
$-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{N}}\text{C}-$ (амиды)	—	1450—1405	—
$-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$	—	1475—1460	—
$-\text{CH}_2-\text{S}-$	—	1440—1415	— (см. табл. IГ)
$-\text{CH}_2-\text{галоген}$	—	1460—1430	1275—1170 (см. табл. IД)
$-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	—	1425—1415	— (см. табл. IБ)
$-\text{CH}_2-\text{CN}$	—	1425	— (см. табл. IБ)
$-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	—	—	1351—1316
$-\text{Si}-\text{CH}_2-$	—	Около 1410	1250—1200
$-\text{CH}_2-\text{P}$ 	—	1445—1405	—

<sup>а</sup> Мультиплетные полосы.

## Дополнения к табл. II

Полосы поглощения группы  $\text{CH}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) [12]

## IIA

(R)— $\text{CH}_2$ —(R)	2936—2916 с. (асимм. валентное) 2863—2843 слабее чем полоса 2930 (симм валентное)
(R = углеводородная группа)	
— $(\text{CH}_2)_6$ — $(\text{CH}_3)$	1475—1450 ср. (деформационное)
— $(\text{CH}_2)_5$ — $(\text{CH}_3)$	724—722 сл. ( $\text{CH}_2$ маятниковое)
— $(\text{CH}_2)_4$ — $(\text{CH}_3)$	724—723
— $(\text{CH}_2)_3$ — $(\text{CH}_3)$	726—724
— $(\text{CH}_2)_2$ — $(\text{CH}_3)$	729—726
(разветвление у 4-го углерода)	743—734
— $\text{CH}_2$ — $(\text{CH}_3)$ (разветвление у 3-го углерода)	785—770
(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{CH}=\text{CH}_2)$	2936—2916 с. 2863—2843 слабее, чем полоса 2930 1455—1435 ср.
(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{C}\equiv\text{CH})$	

## IIB

(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{C}=\text{O})$	3000—2900 ср. (валентное) 1445—1405 сильнее, чем в углеводородах (деформационное)
(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{C}\equiv\text{N})$	
(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{NO}_2)$	

## IIB

(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{O}-\text{R})$	2955—2922 с. 2878—2835 такая же интенсивная, как полоса 2930
(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{OH})$	
(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{NH}_2)$	1475—1445 ср
(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{NHR})$ }	2960—2920 с. 2820—2760 такая же интенсивная, как полоса 2930
(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{NR}_2)$ }	
	1475—1445 ср.

## IIG

(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{SH})$ }	2948—2922 с. 2878—2846 слабее, чем полоса 2930 1440—1415 ср. (деформационное) 1270—1220 с. (верное)
(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{S}-\text{C})$ }	
(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{S}-\text{S})$ }	

## IID

(R)— $\text{CH}_2$ — $(\text{Cl})$	3000—2950 сл. 1460—1430 ср. (деформационное) 1300—1240 с. ( $\text{CH}_2$ верное)
------------------------------------	---

## IIE

$\text{CH}_2$ в циклопропанах	3100—3072 (асимм. валентное) 3033—2995 (симм валентное) 1050—1000
$\text{CH}_2$ в циклобутанах	
$\text{CH}_2$ в циклопентанах	
$\text{CH}_2$ в циклогексанах	2999—2977 (асимм. валентное) 2924—2875 (симм валентное) 2959—2952 (асимм. валентное) 2866—2853 (симм валентное)
Эпоксид	около 2927 (асимм валентное) около 2854 (симм. валентное) 3958—3029 3004—2990 (обычно только одна полоса)

Таблица III

## Поглощение олефинов

$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R} \end{array}$
Винил 1648—1638 $\text{см}^{-1}$ 995—985 $\text{см}^{-1}$ (с.) <sup>а</sup> 915—905 $\text{см}^{-1}$ (с.)	<i>цис</i> 1662—1626 $\text{см}^{-1}$ (переменная) 730—665 $\text{см}^{-1}$ (с.)
$\begin{array}{c} \text{R} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{H} \end{array}$
<i>транс</i> 1678—1668 $\text{см}^{-1}$ (переменная) 980—960 $\text{см}^{-1}$ (с.) <sup>б</sup>	Винилиден 1658—1648 $\text{см}^{-1}$ (ср.) 895—885 $\text{см}^{-1}$ (с.)
$\begin{array}{c} \text{R} & & \text{R} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} & & \text{R} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{R} & & \text{R} \end{array}$
Трехзамещенные 1675—1665 $\text{см}^{-1}$ (сл.) 840—790 $\text{см}^{-1}$ (ср.)	Четырехзамещенные 1675—1665 $\text{см}^{-1}$ (очень слабая или отсутствует)

<sup>а</sup> Эта полоса имеет также интенсивный обертоп.

<sup>б</sup> Эта полоса встречается около 1000  $\text{см}^{-1}$  в сопряженных *транс-транс*-системах, таких, как эфиры сорбиновой кислоты.

Таблица IV

Частоты  $\text{C}=\text{C}$  в системах с открытой цепью. Эффекты замещения [3]

R <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> =CHR <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub> =C(R <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> -CH=CH-R <sub>1</sub>	CHCH <sub>3</sub> =C(R <sub>1</sub> ) <sub>2</sub>
H	1623 <sup>а</sup>	1623 <sup>а</sup>	1623 <sup>а</sup>	1648
D	—	—	—	—
F	1650	1728	—	—
Cl	1610	1620	<i>цис</i> 1590 <i>транс</i> 1653	—
Br	1605	1593	—	—
I	1593	—	—	—
CH <sub>3</sub>	1648	1661	<i>цис</i> 1661 <i>транс</i> 1676	1681
CF <sub>3</sub>	—	—	<i>цис</i> 1700	—
OCH <sub>3</sub>	1618	1639	—	1675
SCH <sub>3</sub>	158 <sup>с</sup>	—	—	1605

<sup>а</sup> Значение из КР-спектров.

Частоты верных колебаний  $\text{CH}_2$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) [12]

$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	961
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	960
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	910
$\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	894
$\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	870
$\text{R}-\text{CO}-\text{N}-\text{CH}=\text{CH}_2$	840
$\text{R}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$	813
$\text{N}=\text{C}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{N}=\text{C}$ $\diagup$	985
$\text{R}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{R}-\text{O}-\text{CO}$ $\diagup$	939
$\text{N}=\text{C}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{Cl}$ $\diagup$	916
$\text{R}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{R}$ $\diagup$	890
$\text{Cl}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{Cl}$ $\diagup$	867
$\text{R}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{R}-\text{O}$ $\diagup$	795
$\text{R}-\text{O}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{R}-\text{O}$ $\diagup$	711
$\text{R}-\text{O}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{R}-\text{O}$ $\diagup$	

Таблица VI

Частоты валентных колебаний  $\text{C}=\text{C}$  и растяжения кольца (в  $\text{см}^{-1}$ ) [3]

Цикл или цепь	$\text{H}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{C}$ $\diagup$ $\text{C}$	$\text{H}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{C}$ $\diagup$ $\text{C}$	$\text{CH}_3$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{C}$ $\diagup$ $\text{C}$	$\text{CH}_3$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{C}$ $\diagup$ $\text{C}$	$\text{C}$ $\diagdown$ $\text{C}=\text{CH}_2$ $\diagup$ $\text{C}$
Цепь <i>цис</i>	1661				1661
Цепь <i>транс</i>	1676	1681		1672	
Трехчленный цикл	1641			1890	1780
Четырехчленный цикл	1566			1685	1678
Пятичленный цикл	1611	1658		1686	1657
Шестичленный цикл	1649	1678		1685	1651
Семичленный цикл	1651	1673		—	
Восьмичленный цикл	1653	—		—	

Частоты колебаний карбонила ( $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ ) [3]

$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{X}-\text{C}-\text{Y} \end{array}$	Влияние галогенов									
	X									
Y	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>2</sub>	CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Br	CF <sub>3</sub>	F	Cl	CHF <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>
X	1719	1746 1730	1774 1764	1830 1751		1825	1928 (п.)	1813		1832
H	1730	1748	1742	1768		1784 (п.)	1837 (п.)			
CH <sub>3</sub>	1719	1752 1726	1743 1724 (п.)			1765	1872 (п.)	1806		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1692	1716 1692	1715 1692	1718	1709 1688		1812	1773 1736		
OCH <sub>3</sub>	1748	1773 1749	1775 1755	1775	1764 1749			1786		
OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1742	1767 1742	1772 1750	1769	1761 1743	1789		1779	1780 1766	1780

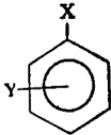
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{X}-\text{C}-\text{Y} \end{array}$	Влияние галогенов									
	X									
Y	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>2</sub>	CCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Br	CF <sub>3</sub>	F	Cl	CHF <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>
NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1688	1684	1705	1726	1681	1736			1718	
N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	1647	1656	1684 1656			1692			1686 1667	
Cl	1806	1821 1785	1810 1779	1803	1802 1773 (ж.)	1810 (п.)	1868 (п.)	1813		1806
F	1872 (п.)					1901 (п.)	1928 (п.)	1868 (п.)	1874 (п.)	
SC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1695	1699 1671	1703 1682	1699	1691 1669	1710				
SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1711	1725 1691	1736 1700	1711	1710 1695	1722				
OH	1769 (м.) 1715 (д.)	1791 (м.) 1735 (д.)	1784 (м.) 1743 (д.)	1788 (м.) 1754 (д.)	1772 (м.) 1726 (д.)	1810 (м.) 1787 (д.)			1756 (д.)	
ONa		1600 1420 (тв.)				1687 1457 (тв.)				



$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Y}-\text{C}-\text{X} \end{array}$		Амиды, ангидриды, уретаны и т. д. [3]						
		X						
Y	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	Y	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
NH <sub>2</sub>	1722	1714 (м.) 1690 (д.)	1768 (х.)	1733 1700 (тв.)	1725 (х.)	1750	1686 1630 (тв.)	1687 (х.)
NHCH <sub>3</sub>	1666 (ж.)	1700 (1653 ж.)	1660 (х.)		1731		1695	
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1687 (1670 ж.)	1653			1684		1640	
NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		1688 (х.)	1679 (х.)	1707	1725 1701 (тв.)		1632 (тв.)	
N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		1679						
NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		1686 (м.) 1647 (д.)	1651 (а.)					
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1684	1652	1640 (х.)					
NHOH	1650 (тв.)	1665 (тв.)	1660					
CH <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>		1727 } 1717 } (к.)	1724 (к.)		1733 } 1709 } (к.)			
		1616 (е.)	1600 (е.)		1645 (е.)			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1738	1722	1693	1745	1742	1761		
OCH=CH <sub>2</sub>		1763				1800		
NHCOCH <sub>3</sub>		1714 1690			1754 1704 (х.)			

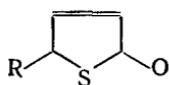
<sup>1</sup> Все в растворе CCl<sub>4</sub>, за исключением. п.—пар, ж.—жидкость, тв.—твердое вещество, х —раствор в хлороформе, а.—раствор в ацетонитриле, с.—раствор в сероуглероде, м.—мономер, д.—димер, т<sub>д</sub>—транс, ц.—цис, к.—кето, е.—енол.

Частоты колебаний карбонила (ароматического) (в см<sup>-1</sup>) [3]

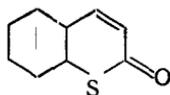
	X					
	COOH (мономер)	COOCH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	NHCOCH <sub>3</sub>	OCOCH <sub>3</sub>	CHO
<i>m</i> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1740	1727				
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub>	1741	1728	1695	1694 (х.)	1773	
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	1742			1692 (х.)	1770	
H	1744	1730				1708
<i>m</i> -F	1748	1733				
<i>m</i> -Cl	1748	1735	1696	1695 (х.)	1770	
<i>m</i> -Br	1748	1734			1770	
<i>m</i> -NO <sub>2</sub>	1752	1738	1701	1706 (д.)	1779	
<i>m</i> -COCH <sub>3</sub>				1709	1773	
<i>p</i> -OH			1686	1686 (х.)		1698
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	1737	1723	1684	1684 (х.)	1770	1699
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	1740		1690	1691 (х)		
<i>p</i> -F	1745	1732				
<i>p</i> -Cl	1745	1731	1694			1708
<i>p</i> -Br	1746	1734	1695	1698 (х.)		
<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	1752	1737	1700	1712 (д.)	1779	1713
<i>p</i> -CN				1706 (х)		
<i>p</i> -COCH <sub>3</sub>				1715	1773	
<i>p</i> -CHO				1715	1773	
<i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			1692	1689 (х.)	1776	
<i>o</i> -OCH <sub>3</sub>	1760, 1751	1736, 1718				
<i>o</i> -F	1755, 1739	1741, 1726				
<i>o</i> -Cl	1756, 1738	1744, 1727				
<i>o</i> -Br	1757, 1738	1744, 1727				
<i>o</i> -I	1753, 1736	1740, 1727				
<i>o</i> -NO <sub>2</sub>	1760	1747				
<i>o</i> -OCOCH <sub>3</sub>	1747	1733				
<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	1742	1728				

х.—раствор в хлороформе, д.—раствор в диоксане Более подробные таблицы такого типа имеются в книге Беллами [3].

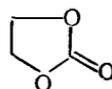
Частоты колебаний карбонила в некоторых гетероциклических соединениях. Значения  $\nu_{\text{CO}}$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) приведены для растворов в  $\text{CCl}_4$  [3]



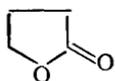
~ 1675



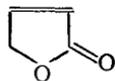
1683



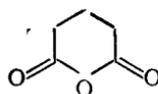
1819



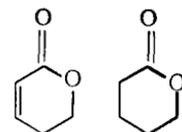
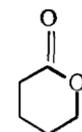
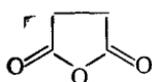
1774



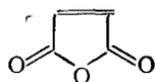
1784 1742



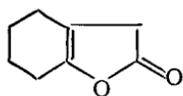
1822, 1780

1743  
( $\text{CHCl}_3$ )1750  
( $\text{CHCl}_3$ )

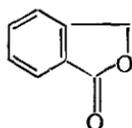
1876, 1799



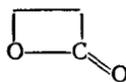
1855, 1784



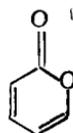
1819



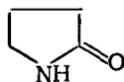
1778



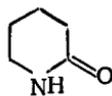
1841



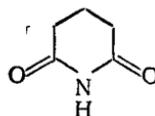
1752, 1731



1706



1690

1727, 1672  
(твёрдый)

# ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблица I

## Поглощение Si—H

Форма колебания	Положение (в $\text{см}^{-1}$ ), интенсивность
Si—H валентное	2250—2100 ср. — с.
SiH <sub>2</sub> , деформ. (ножничное)	942—923
SiH <sub>3</sub> две полосы симм. и асимм. деформ. колебаний	959—900
SiH <sub>2</sub> , веерное	900—840
R <sub>3</sub> SiH, деформ.	950—800

Таблица II

## Валентные колебания Si—O

Группа	Положение (в $\text{см}^{-1}$ ), интенсивность
Si—O—R (алифат.)	1110—1000 с.
Si—O—Si	1110—1000 с.
Si—O—R (аромат.)	970—920 с.
Si—OH	910—830 с.

Таблица III

## Поглощение Si—F

Группа	Положение (в $\text{см}^{-1}$ ), интенсивность
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{—Si—F} \\ \diagup \end{array}$	1000—800
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{—SiF}_2 \\ \diagup \end{array}$	943—910 с.
—SiF <sub>3</sub>	910—860 ср.

## Поглощение РН, РО

Форма колебания	Положение (в см <sup>-1</sup> ), интенсивность
Р—Н, валентное	2440—2275 ср.
алкил, арил, Р—Н, валентное	2326—2275
РН <sub>2</sub> . деформ.	
ножничное	1090—1080 ср.
веерное	940—909
Р=О, валентное	
окиси фосфинов	
алифат.	Около 1150
аромат.	Около 1190
эферы фосфорной кислоты <sup>а</sup>	1299—1250

<sup>а</sup> По сравнению с окислами частота валентного колебания Р=О в эфирах повышается в результате электроотрицательности присоединенной алкоксигруппы.

## Валентные колебания Р—О

Группа	Положение (в см <sup>-1</sup> ), интенсивность
Р—ОН	1040—910 с.
Р—О—Р	1000—870 с. Около 700 сл.
Р—О—С (алифат.)	1050—970 с. <sup>а</sup> 830—740 с. <sup>б</sup>
Р—О—С (аромат.)	1260—1160 с. 994—855 с.

<sup>а</sup> Может быть дублетной. <sup>б</sup> Может отсутствовать.

Таблица VI

Полосы колебания  $\gamma$ СН и деформационных колебаний кольца  
( $\beta$ -кольцевые) пиридинов (в  $\text{см}^{-1}$ ) [20]

Положение заместителя	Число присоединенных атомов Н	$\gamma$ СН	$\beta$ -Кольцевые
2-	4	781—740	752—746
3-	3	810—789	715—712
4-	2	820—794	775—709

Таблица VII

Характеристические полосы ( $\gamma$ СН и  $\beta$ -кольцевые) фуранов,  
тиофенов и пирролов [20]

Гетероцикл	Положение заместителя	Фаза	$\gamma$ СН или $\beta$ -кольцевые (в $\text{см}^{-1}$ )		
Фуран	2-	СНCl <sub>3</sub>	Около 925	Около 884	835—78 <sup>o</sup>
	2-	Жидкая	960—915	890—875	780—725
	2-	Твердая	955—906	887—860	821—793 750—723
	3-	Жидкая		885—870	741
Тиофен	2-	СНCl <sub>3</sub>	Около 925	Около 853	843—803
	3-	Жидкая			755
Пиррол	2-ацил	Твердая			774—740 Около 755

# ПРИЛОЖЕНИЕ Д

## ТАБЛИЦА ПЕРЕВОДА ДЛИН ВОЛН В ВОЛНОВЫЕ ЧИСЛА

Длина волны, мкм	Волновое число, см <sup>-1</sup>									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2,0	5000	4975	4950	4926	4902	4878	4854	4831	4808	4785
2,1	4762	4739	4717	4695	4673	4651	4630	4608	4587	4566
2,2	4545	4525	4505	4484	4464	4444	4425	4405	4386	4367
2,3	4348	4329	4310	4292	4274	4255	4237	4219	4202	4184
2,4	4167	4149	4232	4115	4098	4082	4065	4049	4032	4016
2,5	4000	3984	3968	4953	3937	3922	3006	3891	3876	3861
2,6	3846	3831	3817	3802	3788	3774	3759	3745	3731	3717
2,7	3704	3690	3676	3663	3650	3636	3623	3610	3597	3584
2,8	3571	3559	3546	3534	3521	3509	3497	3484	3472	3460
2,9	3448	3436	3425	3413	3401	3390	3378	3367	3356	3344
3,0	3333	3322	3311	3300	3289	3279	3268	3257	3247	3236
3,1	3226	3215	3205	3195	3185	3175	3165	3155	3145	3135
3,2	3125	3115	3106	3096	3086	3077	3067	3058	3049	3040
3,3	3030	3021	3012	3003	2994	2985	2976	2967	2959	2950
3,4	2941	2933	2924	2915	2907	2899	2890	2882	2874	2865
3,5	2857	2849	2841	2833	2825	2817	2809	2801	2793	2786
3,6	2778	2770	2762	2755	2747	2740	2732	2725	2717	2710
3,7	2703	2695	2688	2681	2674	2667	2660	2653	2646	2639
3,8	2632	2625	2618	2611	2604	2597	2591	2584	2577	2571
3,9	2654	2558	2551	2545	2538	2532	2525	2519	2513	2506
4,0	2500	2494	2488	2481	2475	2469	2463	2457	2451	2445
4,1	2439	2433	2427	2421	2415	2410	2404	2398	2387	2387
4,2	2381	2375	2370	2364	2358	2353	2347	2342	2336	2331
4,3	2326	2320	2315	2309	2304	2299	2294	2288	2283	2278
4,4	2273	2268	2262	2257	2252	2247	2242	2237	2232	2227
4,5	2222	2217	2212	2208	2203	2198	2193	2188	2183	2179
4,6	2174	2169	2165	2160	2155	2151	2146	2141	2137	2132
4,7	2128	2123	2119	2114	2110	2105	2101	2096	2092	2088
4,8	2083	2079	2075	2070	2066	2062	2058	2053	2049	2045
4,9	2041	2037	2033	2028	2024	2020	2016	2012	2008	2004
5,0	2000	1996	1992	1988	1984	1980	1976	1972	1969	1965
5,1	1961	1957	1953	1949	1946	1942	1938	1934	1931	1927
5,2	1923	1919	1916	1912	1908	1905	1901	1898	1894	1890
5,3	1887	1883	1880	1876	1873	1869	1866	1862	1859	1855

		Волновое число, см <sup>-1</sup>									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	5,4	1852	1848	1845	1842	1838	1835	1832	1828	1825	1821
	5,5	1818	1815	1812	1808	1805	1802	1799	1795	1792	1788
	5,6	1786	1783	1779	1776	1773	1770	1767	1764	1761	1757
	5,7	1754	1751	1748	1745	1742	1739	1736	1733	1730	1727
	5,8	1724	1721	1718	1715	1712	1709	1706	1704	1701	1698
	5,9	1695	1692	1689	1686	1684	1681	1678	1675	1672	1669
	6,0	1667	1664	1661	1658	1656	1653	1650	1647	1645	1642
	6,1	1639	1637	1634	1631	1629	1626	1623	1621	1618	1616
	6,2	1613	1610	1608	1605	1603	1600	1597	1595	1592	1590
	6,3	1587	1585	1582	1580	1577	1575	1572	1570	1567	1565
	6,4	1563	1560	1558	1555	1553	1550	1548	1546	1543	1541
	6,5	1538	1536	1534	1531	1529	1527	1524	1522	1520	1517
	6,6	1515	1513	1511	1508	1506	1504	1502	1499	1497	1495
	6,7	1493	1490	1488	1486	1484	1481	1479	1477	1475	1473
	6,8	1471	1468	1466	1464	1462	1460	1458	1456	1453	1451
	6,9	1449	1447	1445	1443	1441	1439	1437	1435	1433	1431
	7,0	1429	1427	1425	1422	1420	1418	1416	1414	1412	1410
	7,1	1408	1406	1404	1403	1401	1399	1397	1395	1393	1391
	7,2	1389	1387	1385	1383	1381	1379	1377	1376	1374	1372
	7,3	1370	1368	1366	1364	1362	1361	1359	1357	1355	1353
	7,4	1351	1350	1348	1346	1344	1342	1340	1339	1337	1335
	7,5	1333	1332	1330	1328	1326	1325	1323	1321	1319	1318
	7,6	1316	1314	1312	1311	1309	1307	1305	1304	1302	1300
	7,7	1299	1297	1295	1294	1292	1290	1289	1287	1285	1284
	7,8	1282	1280	1279	1277	1276	1274	1272	1271	1269	1267
	7,9	1266	1264	1263	1261	1259	1258	1256	1255	1253	1252
	8,0	1250	1248	1247	1245	1244	1242	1241	1239	1238	1236
	8,1	1235	1233	1232	1230	1229	1227	1225	1224	1222	1221
	8,2	1220	1218	1217	1215	1214	1212	1211	1209	1208	1206
	8,3	1205	1203	1202	1200	1199	1198	1196	1195	1193	1192
	8,4	1190	1189	1188	1186	1185	1183	1182	1181	1179	1178
	8,5	1176	1175	1174	1172	1171	1170	1168	1167	1166	1164
	8,6	1163	1161	1160	1159	1157	1156	1155	1153	1152	1151
	8,7	1149	1148	1147	1145	1144	1143	1142	1140	1139	1138
	8,8	1136	1135	1134	1133	1131	1130	1129	1127	1126	1125
	8,9	1124	1122	1121	1120	1119	1117	1116	1115	1114	1112
	9,0	1111	1110	1109	1107	1106	1105	1104	1103	1101	1100
	9,1	1099	1098	1096	1095	1094	1093	1092	1091	1089	1088
	9,2	1087	1086	1085	1083	1082	1081	1080	1079	1078	1076
	9,3	1075	1074	1073	1072	1071	1070	1068	1067	1066	1065
	9,4	1064	1063	1062	1060	1059	1058	1057	1056	1055	1054
	9,5	1053	1052	1050	1049	1048	1047	1046	1045	1044	1043
	9,6	1042	1041	1040	1038	1037	1036	1035	1034	1033	1032
	9,7	1031	1030	1029	1028	1027	1026	1025	1024	1022	1021
	9,8	1020	1019	1018	1017	1016	1015	1014	1013	1012	1011
	9,9	1010	1009	1008	1007	1006	1005	1004	1003	1002	1001
	10,0	1000	999	998	997	996	995	994	993	992	991

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9

		Волновое число, см <sup>-1</sup>									
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	10,1	990	989	988	987	986	985	984	983	982	981
	10,2	980	979	978	978	977	976	975	974	973	972
	10,3	971	970	969	968	967	966	965	964	963	962
	10,4	962	961	960	959	958	957	956	955	954	953
	10,5	952	951	951	950	949	948	947	946	945	944
	10,6	943	943	942	941	940	939	938	937	936	935
	10,7	935	934	933	932	931	930	929	929	928	927
	10,8	926	925	924	923	923	922	921	920	919	918
	10,9	917	917	916	915	914	913	912	912	911	910
	11,0	909	908	907	907	906	905	904	903	903	902
	11,1	901	900	899	898	898	897	896	895	894	894
	11,2	893	892	891	890	890	889	888	887	887	886
	11,3	885	884	883	883	882	881	880	880	879	878
	11,4	877	876	876	875	874	873	873	872	871	870
	11,5	870	869	868	867	867	866	865	864	864	863
	11,6	862	861	861	860	859	858	858	857	856	855
	11,7	855	854	853	853	852	851	850	850	849	848
	11,8	847	847	846	845	845	844	843	842	842	841
	11,9	840	840	839	838	838	837	836	835	835	834
	12,0	833	833	832	831	831	830	829	829	828	827
Длина волны, мкм	12,1	826	826	825	824	824	823	822	822	821	820
	12,2	820	819	818	818	817	816	816	815	814	814
	12,3	813	812	812	811	810	810	809	808	808	807
	12,4	806	806	805	805	804	803	803	802	801	801
	12,5	800	799	799	798	797	797	796	796	795	794
	12,6	794	793	792	792	791	791	790	789	789	788
	12,7	787	787	786	786	785	784	784	783	782	782
	12,8	781	781	780	779	779	778	778	777	776	776
	12,9	775	775	774	773	773	772	772	771	770	770
	13,0	769	769	768	767	767	766	766	765	765	764
13,1	763	763	762	762	761	760	760	759	759	758	
13,2	758	757	756	756	755	755	754	754	753	752	
13,3	752	751	751	750	750	749	749	748	747	747	
13,4	746	746	745	745	744	743	743	742	742	741	
13,5	741	740	740	739	739	738	737	737	736	736	
13,6	735	735	734	734	733	733	732	732	731	730	
13,7	730	729	729	728	728	727	727	726	726	725	
13,8	725	724	724	723	723	722	722	721	720	720	
13,9	719	719	718	718	717	717	716	716	715	715	
14,0	714	714	713	713	712	712	711	711	710	710	
14,1	709	709	708	708	707	707	706	706	705	705	
14,2	704	704	703	703	702	702	701	701	700	700	
14,3	699	699	698	698	697	697	696	696	695	695	
14,4	694	694	693	693	693	692	692	691	691	690	
14,5	690	689	689	688	688	687	687	686	686	685	
14,6	685	684	684	684	683	683	682	682	681	681	
14,7	680	680	679	679	678	678	678	677	677	676	
14,8	676	675	675	674	674	673	673	672	672	672	
14,9	671	671	670	670	669	669	668	668	668	667	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	

	Волновое число, см <sup>-1</sup>									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
15,0	666,7	666,2	665,8	665,3	664,9	664,5	664,0	663,6	663,1	662,7
15,1	662,3	661,8	661,4	660,9	660,5	660,1	659,6	659,2	658,8	658,3
15,2	657,9	657,5	657,0	656,6	656,2	655,7	655,2	654,9	654,5	654,0
15,3	653,6	653,2	652,7	652,3	651,9	651,5	651,0	650,6	650,2	649,8
15,4	649,4	648,9	648,5	648,1	647,7	647,2	646,8	646,4	646,0	645,6
15,5	645,2	644,7	644,3	643,9	643,5	643,1	642,7	642,3	641,8	641,4
15,6	641,0	640,6	640,2	639,8	639,4	639,0	638,6	638,2	637,8	637,3
15,7	636,9	636,5	636,1	635,7	635,3	634,9	634,5	634,1	633,7	633,3
15,8	632,9	632,5	632,1	631,7	631,3	630,9	630,5	630,1	629,7	629,3
15,9	628,9	628,5	628,1	627,7	627,4	627,0	626,6	626,2	625,8	625,4
16,0	625,0	624,6	624,2	623,8	623,4	623,1	622,7	622,3	621,9	621,5
16,1	621,1	620,7	620,3	620,0	619,6	619,2	618,8	618,4	618,0	617,7
16,2	617,3	616,9	616,5	616,1	615,8	615,4	615,0	614,6	614,3	613,9
16,3	613,5	613,1	612,7	612,4	612,0	611,6	611,2	610,9	610,5	610,1
16,4	609,8	609,4	609,0	608,6	608,3	607,9	607,5	607,2	606,8	606,4
16,5	606,1	605,7	605,3	605,0	604,6	604,2	603,9	603,5	603,1	602,8
16,6	602,4	602,0	601,7	601,3	601,0	600,6	600,2	599,9	599,5	599,2
16,7	598,8	598,4	598,1	597,7	597,4	597,0	596,7	596,3	595,9	595,6
16,8	595,2	594,9	594,5	594,2	593,8	593,5	593,1	592,8	592,4	592,1
16,9	591,7	591,4	591,0	590,7	590,3	590,0	589,6	589,3	588,9	588,6
17,0	588,2	587,9	587,5	587,2	586,9	586,5	586,2	585,8	585,5	585,1
17,1	584,8	584,5	584,1	583,8	583,4	583,1	582,8	582,4	582,1	581,7
17,2	581,4	581,1	580,7	580,4	580,0	579,7	579,4	579,0	578,7	578,4
17,3	578,0	577,7	577,4	577,0	576,7	576,4	576,0	575,7	575,4	575,0
17,4	574,7	574,4	574,1	573,7	573,4	573,1	572,7	572,4	572,1	571,8
17,5	571,4	571,1	570,8	570,5	570,1	569,8	569,5	569,2	568,8	568,5
17,6	568,2	567,9	567,5	567,2	566,9	566,6	566,3	565,9	565,6	565,3
17,7	565,0	564,7	564,3	564,0	563,7	563,4	563,1	562,7	562,4	562,1
17,8	561,8	561,5	561,2	560,9	560,5	560,2	559,9	559,6	559,3	559,0
17,9	558,7	558,3	558,0	557,7	557,4	557,1	556,8	556,5	556,2	555,9
18,0	555,6	555,2	554,9	554,6	554,3	554,0	553,7	553,4	553,1	552,8
18,1	552,5	552,2	551,9	551,6	551,3	551,0	550,7	550,4	550,1	549,8
18,2	549,5	549,1	548,8	548,5	548,2	547,9	547,6	547,3	547,0	546,7
18,3	546,4	546,1	545,9	545,6	545,3	545,0	544,7	544,4	544,1	543,8
18,4	543,5	543,2	542,9	542,6	542,3	542,0	541,7	541,4	541,1	540,8
18,5	540,5	540,2	540,0	539,7	539,4	539,1	538,8	538,5	538,2	537,9
18,6	537,6	537,3	537,1	536,8	536,5	536,2	535,9	535,6	535,3	535,0
18,7	534,8	534,5	534,2	533,9	533,6	533,3	533,0	532,8	532,5	532,2
18,8	531,9	531,6	531,3	531,1	530,8	530,5	530,2	529,9	529,7	529,4
18,9	529,1	528,8	528,5	528,3	528,0	527,7	527,4	527,1	526,9	526,6
19,0	526,3	526,0	525,8	525,5	525,2	524,9	524,7	524,4	524,1	538,8
19,1	523,6	523,3	523,0	522,7	522,5	522,2	521,9	521,6	521,4	521,1
19,2	520,8	520,6	520,3	520,0	519,8	519,5	519,2	518,9	518,7	518,4
19,3	518,1	517,9	517,6	517,3	517,1	516,8	516,5	516,3	516,0	515,7
19,4	515,4	515,2	514,9	514,7	514,4	514,1	513,9	513,6	513,3	513,1
19,5	512,8	512,6	512,3	512,0	511,8	511,5	511,2	511,0	510,7	510,5
19,6	510,2	509,9	509,7	509,4	509,2	508,9	508,6	508,4	508,1	507,9
19,7	507,6	507,4	507,1	506,8	506,6	506,3	506,1	505,8	505,6	505,3
19,8	505,1	504,8	504,5	504,3	504,0	503,8	503,5	503,3	503,0	502,8
19,9	502,5	502,3	502,0	501,8	501,5	501,3	501,0	500,8	500,5	500,3

0

1

2

3

4

5

6

7

8

9

	Волновое число, см <sup>-1</sup>									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
20,0	500,0	499,8	499,5	499,3	499,0	498,8	498,5	498,3	498,0	497,8
20,1	497,5	497,3	497,0	496,8	496,5	496,3	496,0	495,8	495,5	495,3
20,2	495,0	494,8	494,6	494,3	494,1	493,8	493,6	493,3	498,1	492,9
20,3	492,6	492,4	492,1	491,9	491,6	491,4	491,2	490,9	490,7	490,4
20,4	490,2	490,0	489,7	489,5	489,2	489,0	488,8	488,5	488,3	488,0
20,5	487,8	487,6	487,3	487,1	486,9	486,6	486,4	486,1	485,9	485,7
20,6	485,4	485,2	485,0	484,7	484,5	484,3	484,0	483,8	483,6	483,3
20,7	483,1	482,9	482,6	482,4	482,2	481,9	481,7	481,5	481,2	481,0
20,8	480,8	480,5	480,3	480,1	479,8	479,6	479,4	479,2	478,9	478,7
20,9	478,5	478,2	478,0	477,8	477,6	477,3	477,1	476,9	476,6	476,4
21,0	476,2	476,0	475,7	475,5	475,3	475,1	474,8	474,6	474,4	474,2
21,1	473,9	473,7	473,5	473,3	473,0	472,8	472,6	472,4	472,1	471,9
21,2	471,7	471,5	471,8	471,0	470,8	470,6	470,4	470,1	469,9	469,7
21,3	469,5	469,3	469,0	468,8	468,6	468,4	468,2	467,9	467,7	467,5
21,4	467,3	467,1	466,9	466,6	466,4	466,2	466,0	465,8	465,5	465,3
21,5	465,1	464,9	464,7	464,5	464,3	464,0	463,8	463,6	463,4	463,2
21,6	463,0	462,7	462,5	462,3	462,1	461,9	461,7	461,5	461,3	461,0
21,7	460,8	460,6	460,4	460,2	460,0	459,8	459,6	459,3	459,1	458,9
21,8	458,7	458,5	458,3	458,1	457,9	457,7	457,5	457,2	457,0	456,8
21,9	456,6	456,4	456,2	456,0	455,8	455,6	455,4	455,2	455,0	454,8
22,0	454,5	454,3	454,1	453,9	453,7	453,5	453,3	453,1	452,9	452,7
22,1	452,5	452,3	452,1	451,9	451,7	451,5	451,3	451,1	450,9	450,7
22,2	450,5	450,2	450,0	449,8	449,6	449,4	449,2	449,0	448,8	448,6
22,3	448,4	448,2	448,0	447,8	447,6	447,4	447,2	447,0	446,8	446,6
22,4	446,4	446,2	446,0	445,8	445,6	445,4	445,2	445,0	444,8	444,6
22,5	444,4	444,2	444,0	443,9	443,7	443,5	443,3	443,1	442,9	442,7
22,6	442,5	442,3	442,1	441,9	441,7	441,5	441,3	441,1	440,9	440,7
22,7	440,5	440,3	440,1	439,9	439,8	439,6	439,4	439,2	439,0	438,8
22,8	438,6	438,4	438,2	438,0	437,8	437,6	437,4	437,3	437,1	436,9
22,9	436,7	436,5	436,3	436,1	435,9	435,7	435,5	435,4	435,2	435,0
23,0	434,8	434,6	434,4	434,2	434,0	433,8	433,7	433,5	433,3	433,1
23,1	432,9	432,7	432,5	432,3	432,2	432,0	431,8	431,6	431,4	431,2
23,2	431,0	430,8	430,7	430,5	430,3	430,1	429,9	429,7	429,6	429,4
23,3	429,2	429,0	428,8	428,6	428,4	428,3	428,1	427,9	427,7	427,5
23,4	427,4	427,2	427,0	426,8	426,6	426,4	426,3	426,1	425,9	425,7
23,5	425,5	425,4	425,2	425,0	424,8	424,6	424,4	424,3	424,1	423,9
23,6	423,7	423,5	423,4	423,2	423,0	422,8	422,7	422,5	422,3	422,1
23,7	421,9	421,8	421,6	421,4	421,2	421,1	420,9	420,7	420,5	420,3
23,8	420,2	420,0	419,8	419,6	419,5	419,3	419,1	418,9	418,8	418,6
23,9	418,4	418,2	418,1	417,9	417,7	417,5	417,4	417,2	417,0	416,8
24,0	416,7	416,5	416,3	416,1	416,0	415,8	415,6	415,5	415,3	415,1
24,1	414,9	414,8	414,6	414,4	414,3	414,1	413,9	413,7	413,6	413,4
24,2	413,2	413,1	412,9	412,7	412,5	412,4	412,2	412,0	411,9	411,7
24,3	411,5	411,4	411,2	411,0	410,8	410,7	410,5	410,3	410,2	410,0
24,4	409,8	409,7	409,5	409,3	409,2	409,0	408,8	408,7	408,5	408,3
24,5	408,2	408,0	407,8	407,7	407,5	407,3	407,2	407,0	406,8	406,7
24,6	406,5	406,3	406,2	406,0	405,8	405,7	405,5	405,4	405,2	405,0
24,7	404,9	404,7	404,5	404,4	404,2	404,0	403,9	403,7	403,6	403,4
24,8	403,2	403,1	402,9	402,7	402,6	402,4	402,3	402,1	401,9	401,8
24,9	401,6	401,4	401,3	401,1	401,0	400,8	400,6	400,5	400,3	400,2

Длина волны, мкм

0      1      2      3      4      5      6      7      8      9

# СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

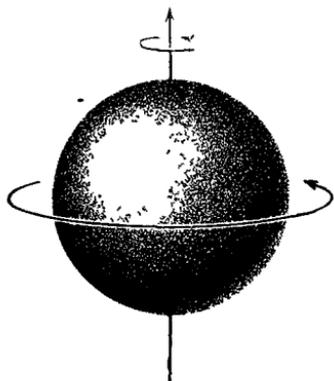
## 1. ВВЕДЕНИЕ И ТЕОРИЯ

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является по существу еще одним абсорбционным методом, родственным ИК- и УФ-спектроскопии. Вещество при определенных условиях может поглощать электромагнитное излучение и в радиочастотном диапазоне. Узкие области поглощения (пики) связаны как с наличием некоторых ядер в молекуле, так и с ее строением. Зависимость интенсивности поглощения от частот, представленная графически, образует спектр ЯМР. В дальнейшем основное внимание будет уделено спектрам протонного магнитного резонанса (ПМР).

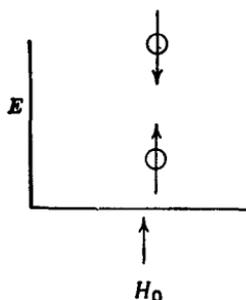
Овладев основами теории, можно проводить более детальную интерпретацию спектров ЯМР, чем это обычно делается в случае ИК- и УФ-спектров. В дополнение к излагаемому материалу можно рекомендовать еще и некоторые популярные книги по спектроскопии ЯМР [1—11, 11а, 11б]. Для более глубокого изучения метода имеются классические работы Попла, Шнейдера и Бернстейна [12], Эмсли, Финей и Сатклифа [12а], Керрингтона и Мак-Лечлана [11е]. Двухтомный каталог спектров ЯМР опубликован фирмой «Вариан» [13]. В этом каталоге используется оригинальный код, который показывает тип протона, ближайшую соседнюю функциональную группу и следующего ближайшего соседа. Хорошо известный атлас Садтлера по ИК- и УФ-спектрам содержит приложение по спектрам ЯМР [14]. Каталоги спектров публикуются также Американским нефтяным институтом [15]. Библиография, посвященная спектрам ЯМР, содержится в указателях [16, 16а, 16б] и в книге Джекмана и Стернхелла [4], где имеется свыше 2600 ссылок.

В данной книге поставлена ограниченная задача — ознакомить читателя с идентификацией органических соединений методом ЯМР с привлечением другой спектроскопической информации.

Начнем с описания некоторых магнитных свойств ядер. Все ядра несут заряд. В некоторых ядрах этот заряд «вращается» вокруг оси ядра, что приводит к возникновению магнитного диполя, направленного вдоль оси вращения (рис. 1). Угловой момент вращающегося заряда может быть описан спиновыми квантовыми числами  $I$ ; эти числа имеют величины 0,  $1/2$ , 1,  $3/2$  и т. д.



Р и с. 1. Вращающийся заряд в протоне создает магнитный диполь



Р и с. 2 Энергетические уровни протона.

(при  $I = 0$  спин отсутствует). Собственная величина возникающего диполя выражается через ядерный магнитный момент  $\mu$ .

Каждый протон и нейтрон имеет собственный спин, и их взаимодействие приводит к спиновому квантовому числу  $I$ . Если сумма чисел протонов и нейтронов в ядре четная, то  $I$  равно нулю или целому числу (0, 1, 2, ...); если сумма нечетная, то  $I$  принимает полуцелые значения ( $1/2, 3/2, 5/2, \dots$ ). Ядрам с четным числом протонов и нейтронов соответствует спиновое квантовое число  $I = 0$ ; ядра  $^{12}\text{C}$  и  $^{16}\text{O}$  принадлежат к этому типу и не дают сигнала ЯМР.

Некоторые ядра ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ ) имеют спиновое число  $I = 1/2$  и однородное сферическое распределение заряда (рис. 1). В ядрах с  $I \geq 1$  распределение заряда отличается от сферического. Эта асимметрия описывается электрическим квадрупольным моментом, который, как будет показано далее, влияет на время релаксации и, следовательно, на взаимодействие с соседними атомами. Ядра  $^{14}\text{N}$  и  $^2\text{H}$  имеют спиновое число  $I = 1$ , а ядра  $^{11}\text{B}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$ ,  $^{79}\text{Br}$  и  $^{81}\text{Br}$  —  $I = 3/2$ .

Спиновое число  $I$  определяет возможные ориентации спина во внешнем однородном магнитном поле. Число таких ориентаций равно  $2I + 1$ . В дальнейшем главным образом будут рассмотрены протоны, для которых  $I = 1/2$ . Для протона возможны две ориентации во внешнем однородном магнитном поле: параллельная приложенному полю и антипараллельная. Первое состояние (устойчивое) характеризуется более низкой энергией, чем второе (неустойчивое) (рис. 2). Положение энергетических уровней зависит от величины ядерного магнитного момента  $\mu$  и напряженности приложенного внешнего магнитного поля  $H_0$ .

При поглощении кванта энергии  $h\nu$  ( $h$  — постоянная Планка,

$\nu$  — частота электромагнитного излучения) протон может переходить с нижнего уровня (параллельная ориентация относительно внешнего магнитного поля  $H_0$ ) на верхний (антипараллельная ориентация).

Основное уравнение ЯМР связывает частоту электромагнитного излучения с напряженностью магнитного поля:

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}.$$

Постоянная  $\gamma$  называется магнитогирическим (или более употребительно, но менее правильно — гиромагнитным) отношением и является фундаментальной ядерной постоянной. Гиромагнитное отношение — это коэффициент пропорциональности между магнитным моментом  $\mu$  и спиновым числом  $I$ :

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{hI}.$$

Теперь высказанное ранее утверждение о близости спектроскопии ЯМР и других видов абсорбционной спектроскопии становится более обоснованным и понятным. Основная проблема метода состоит в том, как заставить протон, сориентированный вдоль магнитного поля, поглотить электромагнитную энергию (т. е. переориентировать свой спин и перейти на более высокий уровень) и как измерить поглощенную энергию. Прежде чем рассматривать аппаратуру, используемую в методе ЯМР, следует остановиться на одной особенности небольшого магнетика, вращающегося во внешнем магнитном поле. Ось этого магнетика (протона) будет прецессировать вокруг направления внешнего магнитного поля — точно так же, как ось вращающегося волчка прецессирует под влиянием силы тяжести (рис. 3). Угловая скорость прецессии  $\omega_0$  равна произведению гиромагнитного отношения  $\gamma$  и напряженности приложенного магнитного поля  $H_0$ :

$$\omega_0 = \gamma H_0.$$

В то же время из основного уравнения ЯМР получаем

$$\gamma H_0 = 2\pi\nu.$$

Следовательно,

$$\omega_0 = 2\pi\nu.$$

Угловая скорость прецессии квантована так, что различие в угловых скоростях в основном и возбужденном состояниях точно соответствует частоте (т. е. энергии перехода). Поэтому, если приложено радиочастотное поле с такой резонансной частотой, происходит поглощение энергии и вращающиеся прецессирующие ядра переходят на следующий, более высокий энергетиче-

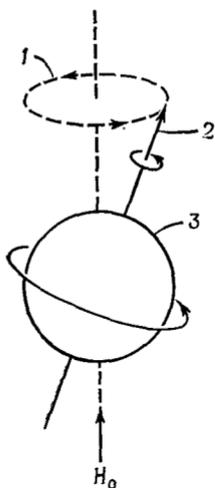


Рис. 3. Прецессия протона в магнитном поле  $H_0$ .

1—орбита прецессии; 2—ядерный магнитный диполь  $\mu$ ; 3—вращающийся протон.

ский уровень. Образно говоря, прецессирующие ядра как бы «перепрыгивают» или «переворачиваются» в другую ориентацию.

Таким переходам соответствует энергия порядка  $10^{-6}$  ккал/моль. Например, для протона, находящегося в магнитном поле с напряженностью 14 092 Гс, резонансная частота равна 60 МГц (возможны и любые другие комбинации напряженности и частоты при условии сохранения между ними прежнего соотношения).

Теперь можно представить схему эксперимента по ядерному магнитному резонансу. Магнитные моменты протонов, помещенных в сильное однородное магнитное поле, ориентируются по полю или против него. Кроме того, они прецессируют вокруг направления этого поля. На самом же деле тепловое движение приводит к тому, что только малая часть общего числа спинов протонов оказывается сориентированной параллельно полю, однако и их вполне достаточно для регистрации резонанса. Электромагнитное поле накладывается таким образом, чтобы его магнитная компонента  $H_1$  была перпендикулярна направлению основного магнитного поля  $H_0$  и вращалась с частотой прецессии протона, т. е. ось катушки генератора радиочастотного поля должна быть перпендикулярна направлению магнитного поля  $H_0$ . Генератор создает радиочастотное поле  $H_1$ , линейно поляризованное вдоль оси катушки, как показано на рис. 4. Линейно поляризованное колеблющееся магнитное поле может быть разделено на две компоненты, вращающиеся в противоположных направлениях. Направление вращения одной из этих компонент совпадает с направлением прецессии ядерного магнитного ди-

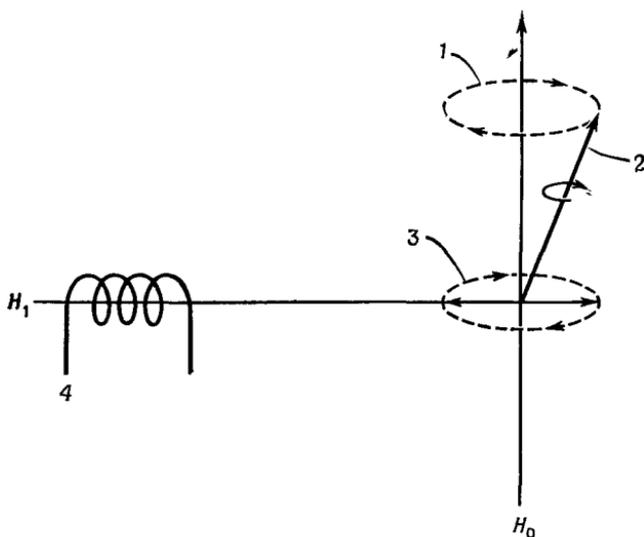


Рис. 4. Катушка переменного электромагнитного поля создает вращающуюся компоненту магнитного поля  $H_1$ .

1—орбита прецессии; 2—ядерный магнитный диполь; 3—вращающаяся компонента магнитного поля  $H_1$ ; 4—катушка генератора.

поля (протона); противоположно вращающаяся компонента поля  $H_1$  не рассматривается. Если  $H_0$  поддерживается постоянным, а частота колебаний электромагнитного поля изменяется, то угловая скорость компоненты вращающегося магнитного поля  $H_1$  будет меняться до тех пор, пока она не станет равной (в момент резонанса) угловой скорости  $\omega_0$  прецессирующего протона. При этом энергия поглощается, ядра переходят в более высокое энергетическое состояние, а самописец регистрирует сигнал. Во многих моделях спектрометров частота радиочастотного поля остается постоянной, а развертка (изменение)\*  $H_0$  происходит в узкой области.

Приведенное описание метода дает приближенную классическую интерпретацию квантовомеханического явления, однако для наших целей этого достаточно. Более строгое изложение имеется в ранее рекомендованной литературе.

Теперь, когда кратко рассмотрен переход ядер в более высокое энергетическое состояние при поглощении энергии, необходимо объяснить их возвращение в основное состояние. Если бы такого обратного процесса не было, то та небольшая часть ядер, которая соответствует разнице заселенностей уровней, перешла

\* ) Иногда используется термин «сви́пирование» (в отличие от сканирования в ИК- и УФ-областях). — Прим. перев.

бы в возбужденное состояние и дальнейшее поглощение энергии прекратилось бы. К счастью, возбужденное ядро может передавать избыток энергии своему окружению и, таким образом, возвращаться в более низкое состояние. Механизм, называемый спин-решеточной или продольной релаксацией, заключается в передаче энергии возбужденных ядер молекулярной решетке. Эффективность такого переноса энергии описывается временем спин-решеточной релаксации  $T_1$ . При быстрой передаче энергии время релаксации  $T_1$  мало, что приводит к уширению линий поглощения. Их ширина обратно пропорциональна времени жизни ядер в возбужденном состоянии. В чистых жидкостях, растворах и газах  $T_1$  таково, что позволяет получать четкие линии. В твердых телах этот механизм не эффективен, следовательно, время спин-решеточной релаксации велико, и в отсутствие каких-либо других эффектов кристаллические твердые вещества должны были бы давать крайне узкие линии. Однако существует еще и так называемая спин-спиновая или поперечная релаксация, которая особенно важна в случае твердых тел. Она связана с переносом энергии от одного возбужденного ядра к другому. В результате энергия не теряется, а перераспределяется среди рассматриваемых ядер, что приводит к увеличению ширины линии. Фактически последний механизм вызывает такое значительное уширение, что спектры ЯМР твердых тел почти не представляют интереса для химика-органика.

Теперь очень быстро рассмотрим аппаратуру для получения спектров ЯМР.

## II. АППАРАТУРА И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

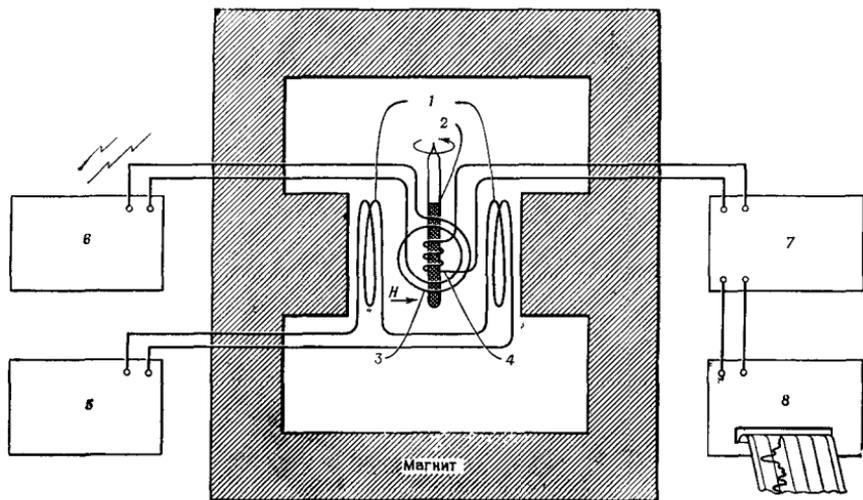
Серийные спектрометры ЯМР высокого разрешения (см. разд. III), предназначенные для регистрации протонных спектров при частоте 60 МГц, снабжены постоянными магнитами с напряженностью поля около 14 000 Гс. При напряженности магнитного поля в 23 500 Гс требуется рабочая частота 100 МГц. Новейшие сверхпроводящие магниты позволяют достигать частот вплоть до 220 и 300 МГц, но такие приборы малодоступны. При подходящих комбинациях частот и напряженностей магнитного поля можно получать спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  и  $^{31}\text{P}$ .

Схема спектрометра ЯМР показана на рис. 5. Прибор состоит из следующих частей:

1. Сильного магнита, однородное поле которого можно плавно и точно изменять в относительно узком диапазоне с помощью генератора развертки спектра.

2. Источника радиочастотного излучения.

3. Приемника (детектора) радиочастот.



Р и с. 5. Схема спектрометра ЯМР.

1—катушка развертки поля; 2—образец; 3—катушка радиочастотного генератора; 4—катушка приемника; 5—генератор развертки магнитного поля (свин-генератор); 6—генератор радиочастотного поля; 7—приемник радиочастоты и усилитель; 8—самописец.

4. Системы регистрации, калибровки и интегрирования линий (сигналов).

5. Держателя образца, задающего его положение относительно основного магнитного поля, катушки генератора и приемника. Для увеличения эффективной однородности магнитного поля образец в держателе вращается; имеется также приспособление для изменения температуры образца.

Операции получения спектров ЯМР детально рассматриваться не будут. Достаточно сказать, что желаемая частота и напряженность поля уже заданы в самом приборе и генератор развертки изменяет напряженность магнитного поля в узких пределах. Протонные спектры обычно расположены в интервале от 60 до 100 МГц, а интервал перестройки частот равен примерно 1000 Гц при 60 МГц и около 1700 Гц при 100 МГц. Точность измерения сдвигов частоты относительно эталонного вещества составляет  $\pm 1$  Гц. Спектр ЯМР (см., например, рис. 26) представляет собой серию пиков (сигналов), площадь которых пропорциональна числу протонов, обуславливающих эти пики. Площади под пиками измеряются электронным интегратором и изображаются серией ступенек, высота которых пропорциональна площади. Эти ступеньки можно записывать на фоне пиков спектра ЯМР (см., например, рис. 26). Как будет показано в гл. 6, подсчет протонов при помощи интегратора крайне поле-

зен, так как дает возможность обнаружить перекрывание пиков. Подсчет протонов часто необходим при проверке чистоты образца и, конечно, в количественном анализе.

Образец в виде жидкости или раствора в подходящем растворителе помещается в стеклянную ампулу с внешним диаметром 5 мм. Для получения спектра ПМР требуется около 0,4 мл чистой жидкости или 10—50 мг исследуемого вещества, растворенного в 0,4 мл растворителя. При использовании специальных вкладывающихся, уменьшающих мертвое пространство (образец сосредотачивается только внутри катушки приемника), объем жидкости или раствора может быть доведен до 0,025 мл.

Специальные микроампулы, сделанные из тонкостенного капилляра и имеющие сферическую полость объемом 25 мкл, позволяют получать удовлетворительные спектры образцов весом до 1 мг. Для повышения чувствительности в спектроскопии ЯМР используется периодически повторяющаяся развертка поля. При этом полезные сигналы накапливаются, а шумы устраняются. Для этой цели предусмотрено подключение небольшой электронной вычислительной машины (ЭВМ)—накопителя сигналов. В результате можно получить хорошие спектры образцов порядка 150 мкг.

Важным усовершенствованием для регистрации слабых сигналов является использование фурье-преобразования в ЯМР [11д]. Вместо непрерывного сигнала применяется серия коротких радиочастотных импульсов. Каждый радиочастотный импульс содержит весь интервал частот, в котором ядра поглощают энергию. Во время импульса все поглощающие ядра возбуждаются, а затем, после того как импульс энергии прекращается, ядра возвращаются (релаксируют) в основное состояние. Потеря энергии релаксирующими ядрами приводит к возникновению сигнала, который не похож на обычный спектр ЯМР. Несколько сотен миллисекундных импульсов (с соответствующими интервалами) длятся только несколько минут. Повторяющиеся сигналы запоминаются ЭВМ, а затем этой же ЭВМ с помощью фурье-преобразования превращаются в обычный спектр ЯМР. Удовлетворительные спектры могут быть получены для образцов весом порядка 10—50 мкг.

Идеальный растворитель не должен содержать протонов, должен быть дешевым, низкокипящим, неполярным и инертным. Идеальным в этом плане является четыреххлористый углерод, если только вещество в нем достаточно хорошо растворимо. В качестве растворителя наиболее широко используется дейтерированный хлороформ ( $\text{CDCl}_3$ ). Небольшой и резкий пик протона хлороформа  $\text{HCl}_3$ , который присутствует в дейтерированном образце как примесь (см. приложение А), редко создает серьезные помехи. Полезным растворителем также является се-

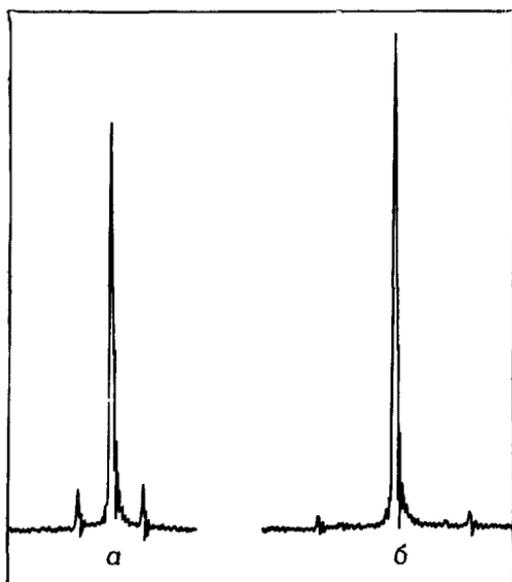


Рис. 6. Сигнал чистого хлороформа с боковыми полосами, полученный со скоростью вращения 6 об/с (а) и 14 об/с (б) [1].

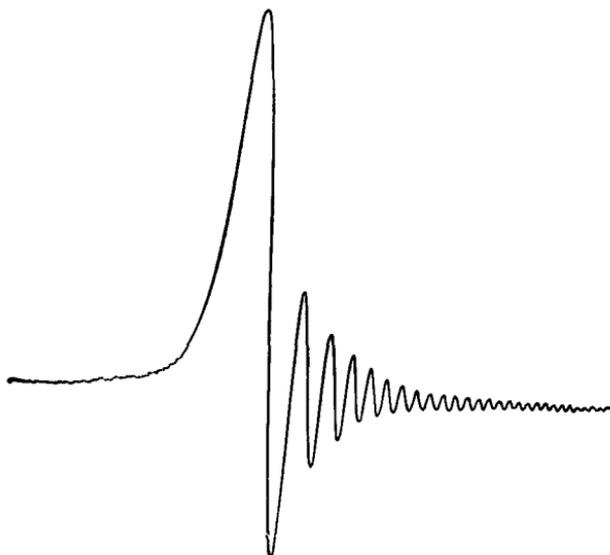


Рис. 7. Звон (или «вигли»), наблюдаемый после прохождения через резонанс. Направление развертки поля слева направо [11д].

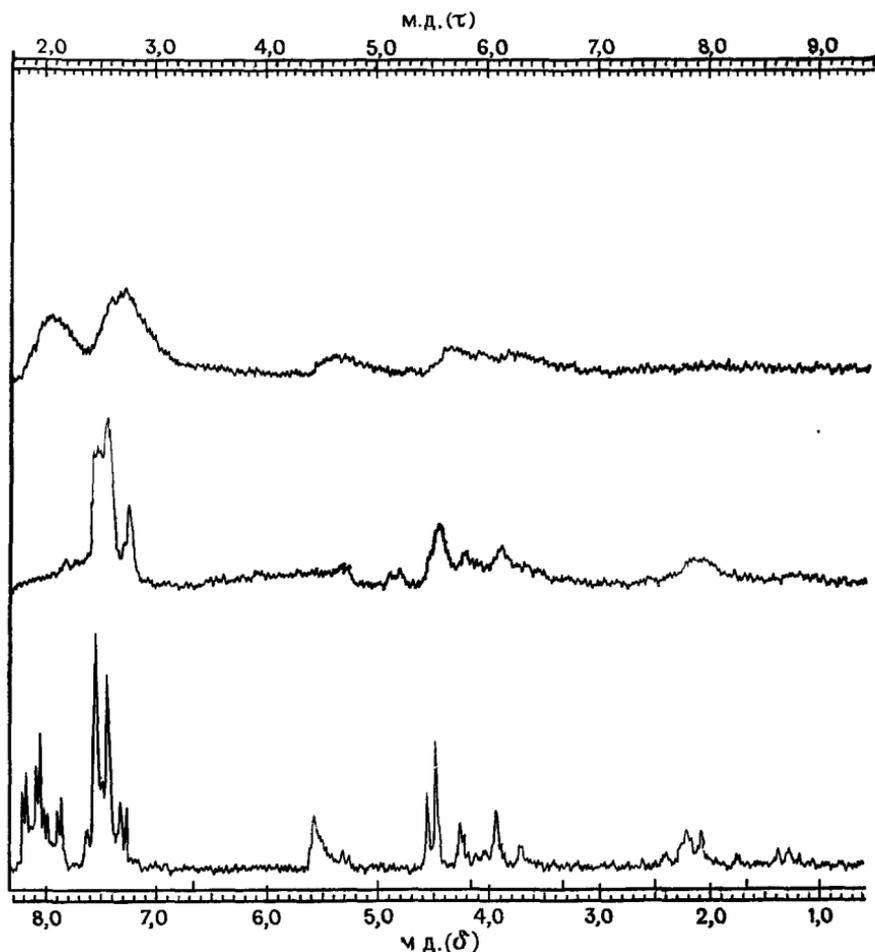


Рис. 8. Влияние мелких ферромагнитных частиц на спектр протонного резонанса бензоилированного сахара [11д].

Верхняя и средняя кривые — повторные записи в присутствии частиц, нижняя кривая — спектр образца, очищенного от частиц.

роуглерод. Почти все обычные растворители имеются в дейтерированной форме с изотопной чистотой (ат. % D) 98—99,8%. Эти растворители и положения сигналов протонов примесей приводятся в приложении А.

По обе стороны от сильных линий часто наблюдаются симметрично расположенные «боковые полосы вращения», которые возникают из-за неоднородности магнитного поля и вращения ампулы (рис. 6). Они легко распознаются по их симметрич-

ному расположению и по тому, что их расстояние от сигнала пропорционально скорости вращения. Иногда за интенсивной узкой линией со стороны более высокой напряженности поля развертки наблюдаются затухающие колебания, которые называются «звоном» \*) (рис. 7). Эти «биения» возникают из-за «быстрого» (при обычных условиях работы) прохождения через максимум поглощения.

Следы ферромагнитных примесей приводят к резкому уширению сигналов. Обычно их источниками являются водопроводная вода, стальные опилки, остатки катализатора, например никель Ренея, частицы с металлических шпателей или арматуры (рис. 8). Примеси могут быть удалены погружением тонкого магнита в ампулу, фильтрованием или центрифугированием.

### III. ХИМИЧЕСКИЙ СДВИГ

До сих пор рассмотрено взаимодействие радиочастоты и протона в сильном магнитном поле, базирующееся на основном уравнении ЯМР, подразумевало одиночную линию в спектре, так как гиромагнитное отношение  $\gamma$  является ядерной постоянной. К счастью, все несколько сложнее, поскольку ядро частично экранировано электронным облаком, плотность которого зависит от окружения. В результате происходит смещение полос поглощения на величину до 1000 Гц при напряженности магнитного поля 60 МГц и на величину до 1700 Гц при 100 МГц. При высоком разрешении спектроскопия ЯМР позволяет выделять сигналы поглощения, относящиеся к отдельным ядрам.

Электроны, циркулирующие в молекуле под влиянием магнитного поля, порождают собственное магнитное поле, противоположное приложенному (рис. 9), что приводит к экранированию ядер. По этой причине все органические соединения диамагнитны. В случае веществ с неспаренным электроном парамагнетизм, связанный с суммарным электронным спином, преобладает над диамагнетизмом циркулирующих спаренных электронов.

Степень экранирования определяется электронной плотностью вокруг протона, связанного с атомом углерода, и в первом, очень грубом приближении зависит от индуктивного эффекта других групп, присоединенных к данному атому углерода. Эти эффекты выражены слабо, и поэтому сдвиги составляют миллионные доли (т. е. единицы герц при 60 или 100 МГц поля) по отношению к стандартному образцу.

---

\*) Иногда их называют «виглями» от английского wiggles.— *Прим. перев.*

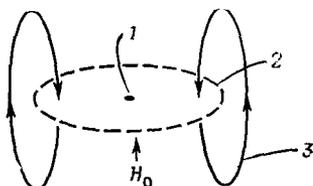
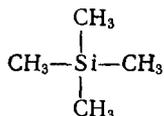


Рис. 9. Диамагнитное экранирование ядра циркулирующими электронами. 1—ядро; 2—циркулирующие электроны; 3—магнитные силовые линии.

Разница между положениями пиков поглощения протона измеряемого вещества и протона эталонного образца называется *химическим сдвигом*.

Наиболее часто используемое эталонное вещество (стандарт) — тетраметилсилан (ТМС):



Он имеет такие преимущества, как химическая инертность, магнитная изотропность, летучесть (т. кип. 27 °С), растворимость в большинстве органических растворителей. Кроме того, он дает резкий одиночный пик. Сигнал ТМС находится в области более сильного поля (на краю шкалы) по сравнению с сигналами от протонов почти всех органических соединений. При использовании в качестве растворителей воды или тяжелой (дейтерированной) воды ТМС можно применять в качестве «внешнего стандарта», который представляет собой запаянный капилляр с ТМС, погруженный в раствор. В водных растворах в качестве внутреннего стандарта иногда используются метильные протоны натриевой соли 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислоты (ДСС):



Поскольку стандарт используется в незначительном количестве, необходимом для получения небольшого пика метильной группы,  $\text{CH}_2$ -группы дают слабые диффузные полосы. Если пренебречь влиянием водородной связи, то пик протона ТМС в дейтеро-хлороформе будет отличаться на 0,01—0,03 м. д. (м. д. — миллионные доли. — *Прим. ред.*) от того же пика ДСС в воде или тяжелой воде. В качестве стандартов для водных растворов применяются также ацетонитрил и диоксан.

Для того чтобы установить шкалу ЯМР (рис. 10), примем положение сигнала ТМС за 0 Гц, расположив его в правой части шкалы. Магнитное поле увеличивается слева направо. Если хи-

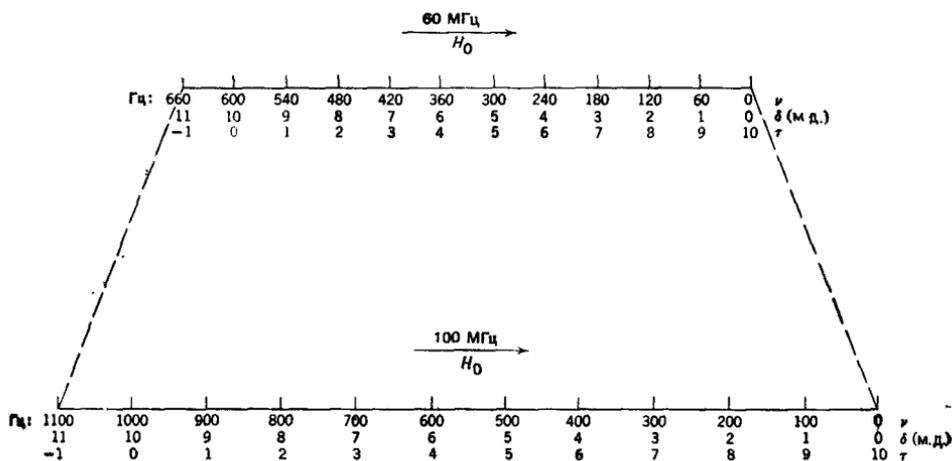


Рис. 10. Шкала ЯМР для 60 и 100 МГц.

мические сдвиги даны в герцах (обозначим их через  $\Delta\nu$ ), то должна быть известна приложенная радиочастота. Химические сдвиги можно выразить в единицах измерения  $\delta$ , независимых от приложенной частоты. Величина  $\delta$  получается делением  $\Delta\nu$  на приложенную частоту  $\nu$  и умножением на  $10^6$ . Так, для сигнала с частотой 60 Гц ( $\Delta\nu = 60$ ) химический сдвиг, измеренный от сигнала стандарта ТМС при рабочей частоте  $\nu$  прибора 60 МГц, должен соответствовать  $\delta = 1,00$  или 1,00 м. д.:

$$\delta \text{ или м. д.} = \frac{60}{60 \cdot 10^6} 10^6 = 1,00.$$

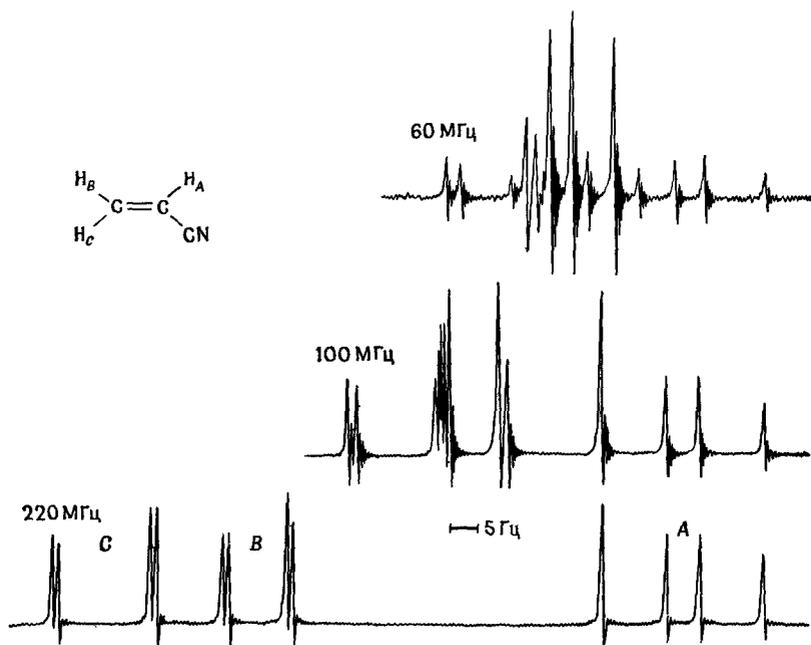
Тот же самый сигнал на приборе с рабочей частотой 100 МГц будет наблюдаться при частоте 100 Гц, но его химический сдвиг  $\delta$  останется равным 1,00 м. д.:

$$\delta \text{ или м. д.} = \frac{100}{100 \cdot 10^6} 10^6 = 1,00.$$

Эта шкала подвергалась критике, так как значения  $\delta$  увеличиваются в направлении ослабления поля. В другой, широко используемой системе, получившей название  $\tau$ -шкалы, протонам тетраметилсилана приписывается химический сдвиг, равный 10,00, и тогда можно записать

$$\tau = 10,00 - \delta.$$

Следует заметить, что значения  $\delta$  принято считать положительными. Мы будем использовать одновременно обе системы  $\delta$  и  $\tau$ . Химические сдвиги в более сильных полях, чем для ТМС ( $\delta = 0,00$ ,  $\tau = 10,00$ ), встречаются очень редко; при этом зна-



Р и с. 11. Спектры акрилонитрила, полученные при рабочих частотах 60, 100, 220 МГц.

чения  $\delta$  становятся отрицательными, а значения  $\tau$  просто возрастают.

Химический сдвиг зависит от диамагнитного экранирования, индуцированного полем  $H_0$ , и поэтому величина химического сдвига, выраженная в герцах, прямо пропорциональна напряженности внешнего поля  $H_0$  и, следовательно, приложенной радиочастоте. Чтобы растянуть шкалу химических сдвигов, можно увеличить напряженность магнитного поля, но до того предела, когда оно еще сохраняет свою однородность. Из рис. 11 видно, что повышение напряженности приложенного магнитного поля позволяет получить больше деталей в спектре ЯМР акрилонитрила.

При рассмотрении химических сдвигов полезна концепция электроотрицательности. Согласно ей, электронная плотность вокруг протонов ТМС повышена (кремний электроположителен по отношению к углероду), поэтому эти протоны будут экранированы сильнее и их сигнал должен находиться в более сильном поле. Используя концепции электроотрицательности и кислотности протонов, можно сделать ряд хороших оценок, отно-

сящихся к химическим сдвигам. Например, в соответствии с этими представлениями находятся следующие величины:

	$\delta$	$\tau$
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	3,27	6,73
$\text{CH}_3\text{F}$	4,30	5,70
$\text{RCOOH}$	10,8 (прибл.)	-0,8

Однако протоны ацетиленов (  $\delta$  2,35,  $\tau$  7,65 ) экранированы сильнее, чем этилена (  $\delta$  4,60,  $\tau$  5,40 ), что не согласуется с приведенными рассуждениями. Протон альдегидной группы ацетальдегида дает сигнал в более слабых полях (  $\delta$  9,97,  $\tau$  0,03 ), чем следовало бы ожидать на основании электроотрицательности. Для объяснения этих и других кажущихся аномалий, таких, как неожиданно большой эффект дезэкранирования бензольного кольца (  $\delta$  7,27,  $\tau$  2,73 ), можно воспользоваться представлениями о диамагнитной анизотропии.

Начнем с ацетиленов. Эта молекула линейна, и тройная связь симметрична относительно ее оси. Если ось молекулы ориентирована параллельно приложенному магнитному полю, то  $\pi$ -электроны тройной связи могут совершать круговое движение в плоскости, перпендикулярной направлению этого поля, тем самым индуцируя собственное магнитное поле, противоположное приложенному. Поскольку протоны лежат вдоль магнитной оси, они экранируются силовыми линиями магнитного поля, наведенного вращающимися электронами (рис. 12), и сигнал ЯМР находится в более сильном поле, чем это можно предсказать при учете одной лишь электроотрицательности. Конечно, только малая часть беспорядочно движущихся молекул ориентируется параллельно магнитному полю, но именно она влияет на усредненный химический сдвиг.

Это влияние определяется диамагнитной анизотропией, которая означает, что экранирование и дезэкранирование зависят от ориентации молекул по отношению к приложенному магнитному полю. Аналогично объясняется положение сигнала альдегидного протона в более слабом поле, чем можно было бы ожидать. В этом случае внешнее магнитное поле оказывает максимальное влияние вдоль оси, перпендикулярной связи  $\text{C}=\text{O}$  (т. е. в плоскости рис. 13). Геометрия молекулы такова, что альдегидный протон, который лежит по эту сторону плоскости рисунка, находится в дезэкранирующей части индуцированного магнитного поля. Таким же образом можно объяснить, по крайней мере частично, довольно сильное дезэкранирование многих олефиновых протонов.

Еще одним примером диамагнитной анизотропии является так называемый «эффект кольцевого тока», с помощью которого объясняется сильное дезэкранирование протонов бензольного кольца. Этот эффект показан на рис. 14. Из него видно, что про-

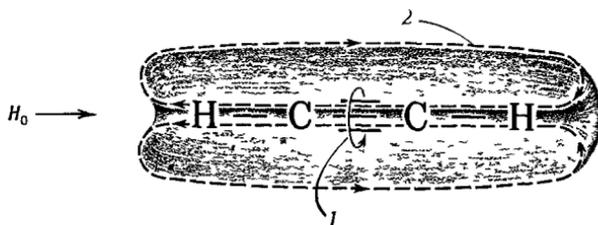


Рис 12 Экранирование ацетиленовых протонов  
1—циркулирующие  $\pi$ -электроны, 2—силовые линии наведенного магнитного поля.

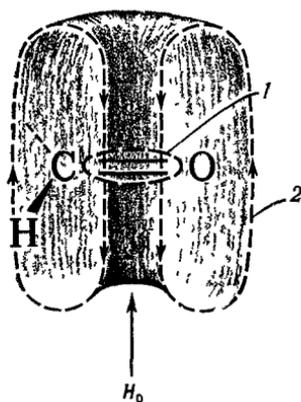


Рис 13 Дезэранирование альдегидных протонов

1—циркулирующие электроны, 2—силовые линии наведенного магнитного поля

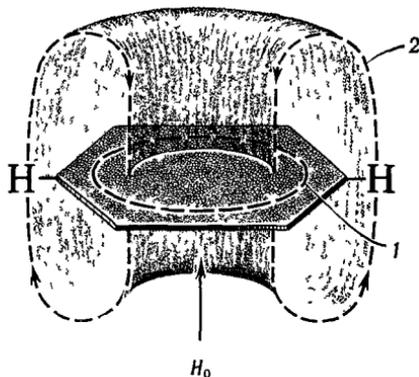


Рис 14 Эффекты кольцевого тока в бензоле

1—циркулирующие электроны, 2—силовые линии наведенного магнитного поля

тоны заместителей, находящиеся над или под плоскостью кольца, будут экранированы. Примером такого экранирования могут служить некоторые метиленовые протоны в 1,4-полиметилбензолах.

В ацетофеноне сигналы протонов ароматического кольца находятся в слабом поле из-за эффекта кольцевого тока. Кроме того, на *орто*-протоны оказывает дезэранирующее влияние карбонильная группа, что приводит к смещению их сигналов в еще более слабое поле (*мета*-, *пара*-,  $\delta \sim 7,40$ ,  $\tau 2,60$ , *орто*-,  $\delta \sim 7,85$ ,  $\tau 2,15$ ). Как видно из рис. 15, карбонильная связь и ароматическое кольцо лежат в одной плоскости. Если молекула ориентирована так, что приложенное магнитное поле  $H_0$  перпендикулярно ее плоскости, то магнитное поле движущихся  $\pi$ -электронов карбонильной группы экранирует конические зоны над и под связью  $C=O$  и в равной степени дезэранирует области

Рис. 15. Зоны экранирования (+) и дезэкранирования (-) в ацетофеноне.

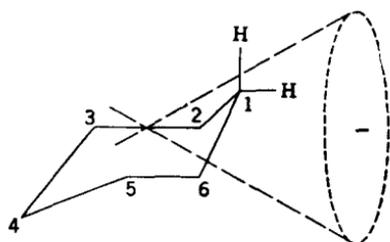
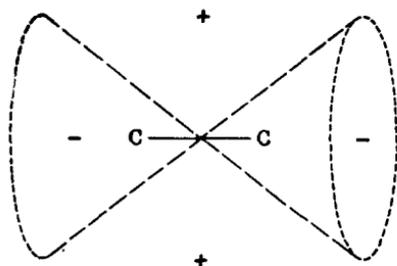
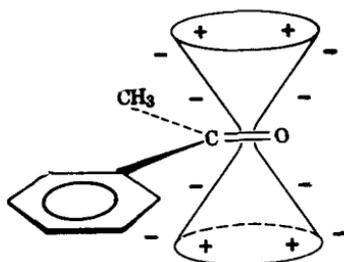
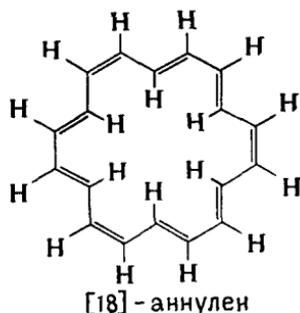


Рис. 16. Зоны экранирования (+) и дезэкранирования (-) связи С—С

Рис. 17. Дезэкранирование экваториального протона жесткого шестичленного цикла

по бокам, где расположены *орто*-протоны. Но можно изобразить и такую конформацию, при которой один из *орто*-протонов находится ближе к конусу анизотропии.

Эффектный пример экранирования и дезэкранирования кольцевыми токами дают некоторые аннулены [17]. Внешние протоны кольца [18]-аннулена сильно дезэкранированы ( $\delta$  8,9,  $\tau$  1,1), а внутренние — экранированы ( $\delta$  -1,8,  $\tau$  11,8).



Наличие такого кольцевого тока, — вероятно, лучшее доказательство существования ароматичности.

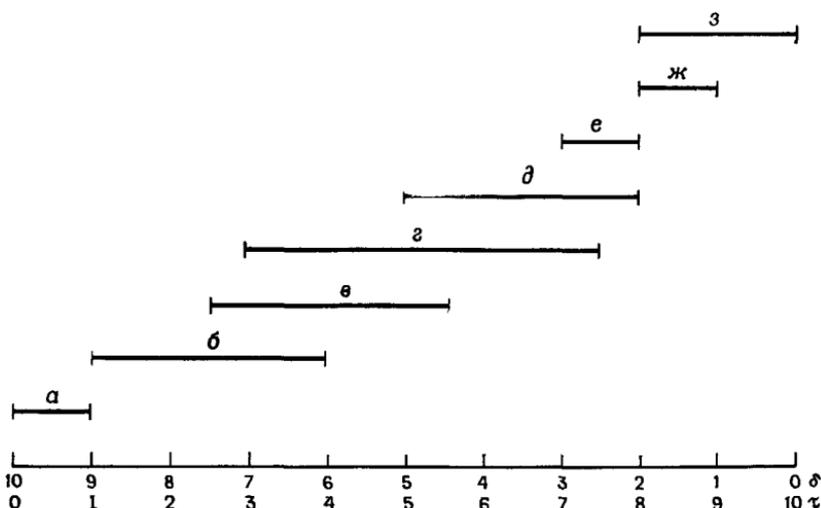


Рис. 18. Области химических сдвигов.

*а* — альдегидные, *б* — ароматические и гетероароматические; *в* — олефиновые; *г* — алифатические  $\alpha$ -дизамещенные; *д* — алифатические  $\alpha$ -монозамещенные; *е* — ацетиленовые; *ж* — алифатические  $\beta$ -замещенные; *з* — алифатические алициклические

В противоположность ярко выраженным эффектам анизотропии циркулирующих  $\pi$ -электронов  $\sigma$ -электроны связи С—С дают малый эффект. Направление оси конуса дезэкранирования совпадает с осью связи С—С (рис. 16).

Этот рисунок объясняет дезэкранирование протона, присоединенного к атому углерода, при последовательном алкильном замещении. В ряду  $RCH_3$ ,  $R_2CH_2$  и  $R_3CH$  сигналы протонов располагаются во все более слабых полях. Тот факт, что в жестком шестичленном кольце сигнал экваториального протона находится на 0,1—0,7 м. д. в более слабом поле, чем аксиального при том же атоме углерода, имеет удовлетворительное объяснение (рис. 17). Экваториальный и аксиальный протоны, присоединенные к атому углерода  $C_1$ , ориентированы одинаково по отношению к связям  $C_1-C_2$  и  $C_1-C_6$ , но экваториальный протон попадает внутрь конусов дезэкранирования связей  $C_2-C_3$  и  $C_5-C_6$ .

На диаграмме в приложении Б представлены химические сдвиги протонов, связанных с углеродом и одной функциональной группой. Величины химических сдвигов ( $\delta$  и  $\tau$ ) являются усредненными и указывают скорее на область возможных значений, чем на точные числа. За исключением тех случаев, когда это оговорено особо, химические сдвиги для алифатических соединений получены в растворах дейтерохлороформа или четыреххлористого углерода. В отсутствие водородных связей влияние концентрации растворителя обычно мало. Переход к другому

растворителю часто приводит к заметному смещению сигналов. Химические сдвиги метильных, метиленовых и метиновых протонов показаны отдельно. Анализ этих таблиц позволил выделить восемь областей химических сдвигов, характерных для различных типов протонов в различных органических соединениях (рис. 18).

В приложении В даны сдвиги протонов метиленовых групп, связанных с двумя функциональными группами. Вычисленные значения получены из набора констант Шулери [18], также представленных в приложении В. Химические сдвиги протонов, на которые оказывает влияние водородная связь, приведены в приложении Г; наконец, в приложении Д представлены данные, полезные для предсказания химических сдвигов олефиновых протонов.

#### IV. ПРОСТОЕ СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Протоны в различном химическом окружении обуславливают появление серии пиков поглощения, интегральная интенсивность которых пропорциональна числу протонов каждого определенного типа. Уже одно это дает весьма существенную информацию. Дальнейшим развитием теории является представление о спин-спиновом взаимодействии, рассмотренном ниже. Его можно представить как не прямое взаимодействие спинов протонов через находящиеся между ними связывающие электроны. В грубом приближении это происходит из-за стремления связывающего электрона спарить свой спин со спином ближайшего протона. Эта ориентация оказывает влияние на второй связывающий электрон пары, который в свою очередь воздействует на спин следующего протона. Обычно это взаимодействие не передается далее чем через три связи, кроме систем с большим напряжением (например, в малых циклах или мостиковых молекулах) или с делокализованными связями, как в ароматических или ненасыщенных соединениях.

Представим себе два протона с сильно различающимся ближайшим химическим окружением, например, в соединении  $\text{RO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CR}_3$ . Сигналы каждого из этих протонов будут



находиться на значительном расстоянии друг от друга. На спин каждого из протонов посредством электронов, находящихся между ними, оказывают некоторое влияние две возможные ориентации спина другого протона, поэтому оба сигнала проявляются в виде дублетов (рис. 19). Расстояние между компонентами пиков дублета пропорционально величине взаимного влияния и называется константой спин-спинового взаимодействия  $J$ , которая



Рис. 19 Спин-спиновое взаимодействие между двумя протонами с сильно различающимися химическими сдвигами.

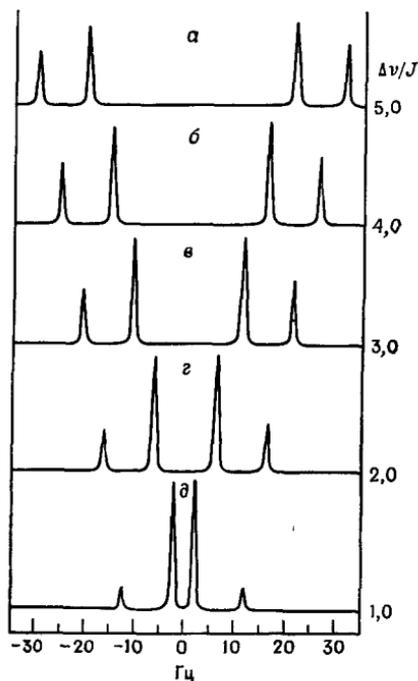


Рис. 20. Изменение спин-спинового взаимодействия в системе АХ с уменьшением различия в химических сдвигах и при большой величине  $J$  (10 Гц). Обозначение АХ объяснено в тексте.

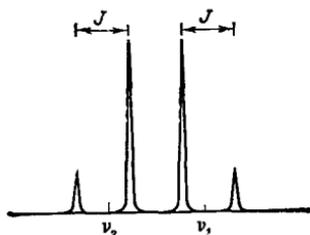
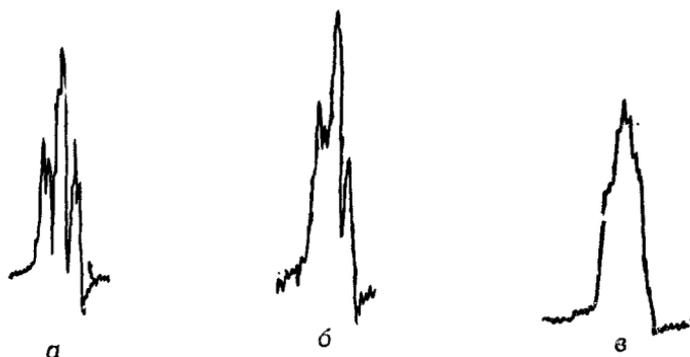


Рис. 21. «Центр тяжести», используемый для указания положения сигналов (при «низком» отношении  $\Delta\nu/J$ ).

не зависит от приложенного магнитного поля  $H_0$ . В то время как химические сдвиги могут лежать в области 1700 Гц при рабочей частоте 100 МГц, константы спин-спинового взаимодействия между протонами редко превышают величину 20 Гц (см. приложение Е). Пока различие в химических сдвигах (в герцах) гораздо больше, чем константа спин-спинового взаимодействия ( $\Delta\nu/J > 10$ ), наблюдаются два дублета равной интенсивности. По мере уменьшения отношения  $\Delta\nu/J$  дублеты сближаются, интенсивности их внутренних компонент увеличиваются, а внешних — уменьшаются (рис. 20). В этом случае химический сдвиг находится уже не посередине между двумя пиками, как на рис. 19, а в «центре тяжести» дублета (рис. 21). Химический сдвиг может быть оценен либо визуально, либо рассчитан по следующей формуле, в которой положения пиков (1, 2, 3, 4 слева направо) даются в герцах от начала отсчета:

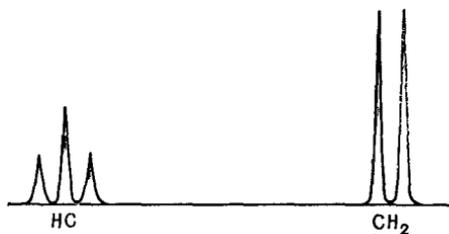
$$(1 - 3) = (2 - 4) = \sqrt{(\Delta\nu)^2 + J^2}.$$

Сдвиг каждого протона равен  $\Delta\nu/2$  от средней точки системы. Когда  $\Delta\nu = J\sqrt{3}$ , две пары сигналов напоминают квартет, возникающий при расщеплении на трех эквивалентных вицинальных протонах. Иногда можно не заметить слабые крайние пики (т. е. 1 и 4), и это может привести к ошибочному отнесению двух средних пиков к дублету. Когда разница в химическом сдвиге становится равной нулю, средние сигналы сливаются, образуя синглет, а крайние исчезают. Это означает, что протоны эквивалентны (между эквивалентными протонами имеется спин-спиновое взаимодействие, но расщепление не наблюдается). Далее нужно заметить, что интервал между пиками двух взаимодействующих мультиплетов остается одинаковым. Зависимость химического сдвига от приложенного магнитного поля и независимость от него спин-спинового взаимодействия позволяют отличить одно от другого. Необходимо только записать спектр при двух разных напряжениях магнитного поля. На химические сдвиги оказывает также влияние растворитель, но при этом величины  $J$  обычно слабо меняются, по крайней мере в меньшей степени, чем химические сдвиги. На рис. 22 представлен случай зависимости константы взаимодействия от растворителя. В ряду растворителей  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$  происходит исчезновение тонкой структуры рассматриваемого сигнала. То же самое наблюдается при добавлении гексадеутеробензола к раствору образца в  $\text{CDCl}_3$ . Две большие и две маленькие константы спин-спинового взаимодействия могут быть измерены при растяжении сигнала по шкале поля и только при использовании дейтерохлороформа в качестве растворителя. Комбинация меняющихся количеств дейтерохлороформа и гексадеутеробензола, так же как

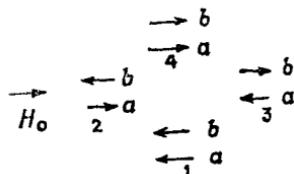


Р и с. 22 Сигнал ЯМР ( $\delta$  3,7) от протона, связанного с атомом углерода, к которому присоединен Cl.

*a* — в  $\text{CDCl}_3$ , *b* — в  $\text{CCl}_4$ , *v* — в  $\text{C}_6\text{D}_6$  [полный анализ см. в J. Org. Chem., 36, 2769 (1971)]



Р и с. 23. Спин-спиновое взаимодействие между CH и  $\text{CH}_2$  с сильно различающимися химическими сдвигами



Р и с. 24. Энергетические уровни для трех спиновых состояний метиленовой группы (протоны *a* и *b*)

других пар растворителей, превращает сложные сигналы в спектр первого порядка [4].

Рассмотрим теперь более сложные случаи спин-спинового взаимодействия (рис. 23), например систему  $-\text{HC}-\text{CH}_2-$  в сое-

динении  $\text{RO}-\underset{\text{OR}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{CR}_3$ , в котором один метиновый протон находится в химическом окружении, сильно отличающемся от окружения двух метиленовых протонов. Как и ранее, наблюдаются две далеко отстоящие друг от друга группы сигналов с отношением интегральных интенсивностей 1:2. Метиновый протон взаимодействует с метиленовыми протонами и, как уже было объяснено, расщепляет сигнал в симметричный дублет. В свою очередь два метиленовых протона расщепляют сигнал метинового протона в триплет, так как для них (протоны *a* и *b*)

имеются три комбинации спинов (рис. 24). Поскольку из этих комбинаций две являются эквивалентными (пары 2 и 3) и не создают какого-либо результирующего поля, направленного или против приложенного, в центре триплета имеется сигнал с относительной интенсивностью, равной двум. Две другие пары (1 и 4) с суммарным спином, параллельным и антипараллельным приложенному полю, дают в спектре два сигнала, равноотстоящих ( $J$ ) от центрального, с относительными интенсивностями, равными единице. В результате отношение интенсивностей пиков в рассмотренном триплете равно 1:2:1.

Когда в структурном элементе  $-\text{CH}-\text{CH}_2$  метиновый и метиленовый протоны находятся в одинаковом окружении (т. е.  $\Delta\nu/J$  мало), простая дублет-триплетная картина вырождается в сложную из семи—девяти линий, возникающих в результате расщепления второго порядка. В этом случае простой анализ уже не дает желаемого результата, так как расстояния между пиками могут не соответствовать константам взаимодействия.

Простые схемы расщепления, получающиеся при взаимодействии протонов с сильно различающимися химическими сдвигами ( $\Delta\nu/J \geq 10$ ), называются *спектрами первого порядка*. Они обычно интерпретируются с помощью двух правил:

1. Расщепление сигнала данного протона происходит на соседних протонах, и мультиплетность определяется их числом. Так, один протон приводит к дублету, два эквивалентно взаимодействующих протона — к триpletу. Число компонент мультиплета равно  $n + 1$ , где  $n$  — число соседствующих эквивалентно взаимодействующих протонов, на которых происходит расщепление. Вообще для любых ядер со спиновым числом  $I$  мультиплетность равна  $2nI + 1$ .

2. Относительные интенсивности линий в мультиплете также зависят от  $n$ . В дублете ( $n = 1$ ) отношение интенсивностей линий равно 1:1, в триplete — 1:2:1. В квартете это отношение равно 1:3:3:1. В общем случае относительные интенсивности компонент мультиплета равны коэффициентам в разложении  $(a + b)^n$  при заданном  $n$ . Мультиплетность и относительные интенсивности могут быть легко получены из треугольника Паскаля (рис. 25), где  $n$  — число эквивалентных протонов, на которых происходит расщепление.

Согласно Поплу [12], обозначим протоны, имеющие близкие химические сдвиги, буквами  $A$ ,  $B$  и  $C$ , а с сильно различающимися химическими сдвигами ( $\Delta\nu/J > 6$  или 7) — буквами  $X$ ,  $M$  и  $H$ . Число протонов каждого типа указывается в виде подстрочных индексов. Протоны данного типа имеют одинаковый химический сдвиг. Так, первый случай (рис. 19), который уже рассматривался, является системой  $AX$ , второй случай (рис. 21) — системой  $AB$  и третий случай (рис. 23) — системой

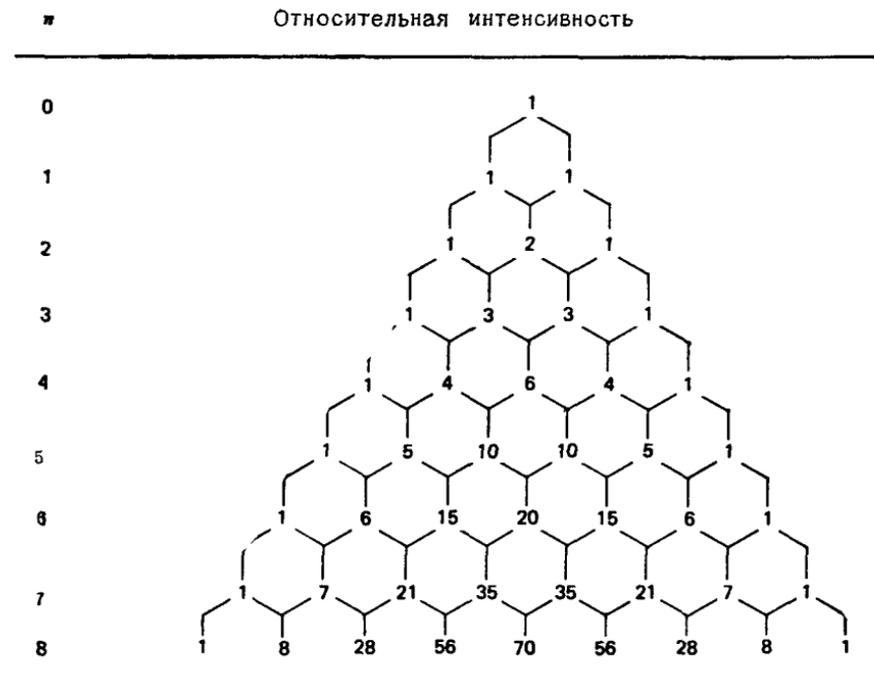


Рис 25 Треугольник Паскаля. Относительные интенсивности компонент мультиплетов первого порядка, возникающих при взаимодействии с  $n$  ядрами имеющими спин  $\frac{1}{2}$  (например с протонами)

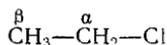
$A_2X$ . При уменьшении  $\Delta\nu/J$  система  $A_2X$  приближается к  $A_2B$  и простое расщепление первого порядка системы  $A_2X$  становится более сложным (разд VII).

До сих пор анализировались два типа протонов; любой протон каждого типа одинаково взаимодействовал с каждым протоном другого типа, т. е. рассматривались простые константы взаимодействия. При этих условиях, а также когда  $\Delta\nu/J$  велико (около 10), применяются правила, согласно которым получается спектр первого порядка. В общем случае правила первого порядка применимы только к системе  $A_aX_x$  ( $a$  и  $x$  — число протонов каждого типа). Как уже указывалось, при переходе от системы  $AX$  к  $AB$  в спектре происходит постепенное изменение. Часто бывает возможно связать сложные спектры со спектрами первого порядка. На практике же могут допускаться значительные отклонения от первого порядка.

Система трех типов протонов, химические сдвиги которых сильно различаются, обозначается как  $A_a M_m X_x$ . Если два типа протонов имеют близкие химические сдвиги, а сигнал третьего отстоит далеко от первых двух, то такая система обозначается как  $A_a B_b X_x$ . И наконец, три протона с близкими химическими сдвигами образуют систему  $A_a B_b C_c$ . Два последних типа спиновых систем могут быть объединены в некоторый средний тип с одинаковыми или различающимися константами спин-спинового взаимодействия, в то время как последний тип может или нет взаимодействовать с другим. Системы  $AMX$  подчиняются первому порядку, системы  $ABX$  приближенно первого порядка, качественный анализ систем  $ABC$  невозможен. Эти более сложные спектры рассматриваются в разд. VII.

Итак, существуют три главные характеристики спектров ЯМР: химические сдвиги, интенсивности сигналов и константы спин-спинового взаимодействия первого порядка или приближенно первого порядка. Теперь перейдем к анализу спектров ЯМР первого порядка.

На рис. 26 показан спектр ЯМР хлористого этила при рабочей частоте 60 МГц. Сигналы с  $\delta$  0,00 ( $\tau$  10,00) и  $\delta$  7,25 ( $\tau$  2,75) принадлежат соответственно внутреннему стандарту (ТМС) и примеси хлороформа в дейтерохлороформе, использованном в качестве растворителя. Метиленовая группа в  $\alpha$ -положении



( $\delta$  3,57,  $\tau$  6,43) дезэкранирована атомом хлора сильнее, чем метильная ( $\delta$  1,48,  $\tau$  8,52, см. приложение Б), и поэтому ее сигнал находится в более слабом поле ( $\tau$  меньше, а  $\delta$  больше), чем метильный, на 2,09 м. д. или на 125 Гц. Константа спин-спинового взаимодействия имеет величину около 9 Гц ( $\Delta\nu/J \sim 14$ ), что достаточно для анализа спектра с помощью правил первого порядка. Исходя из этих правил, для системы  $A_3X_2$  можно предсказать триплет и квартет с относительными интенсивностями 3:2 (см. интегральные кривые на рис. 26), соответствующими числу протонов, дающих эти сигналы. Заметим, что даже при  $\Delta\nu/J = 14$  существует некоторое «стремление» взаимодействующих сигналов друг к другу, т. е. интенсивности линий со стороны сильного поля сигнала метиленовых протонов и линий со стороны слабого поля сигнала метильных протонов несколько больше, чем если бы эти сигналы были совершенно симметричными\*). Этот факт, а также то, что расстояние между ком-

\*) Иными словами, интенсивности компонент мультиплетов, обращенных друг к другу, несколько увеличены, а интенсивности крайних компонент уменьшены. — *Прим. перев.*

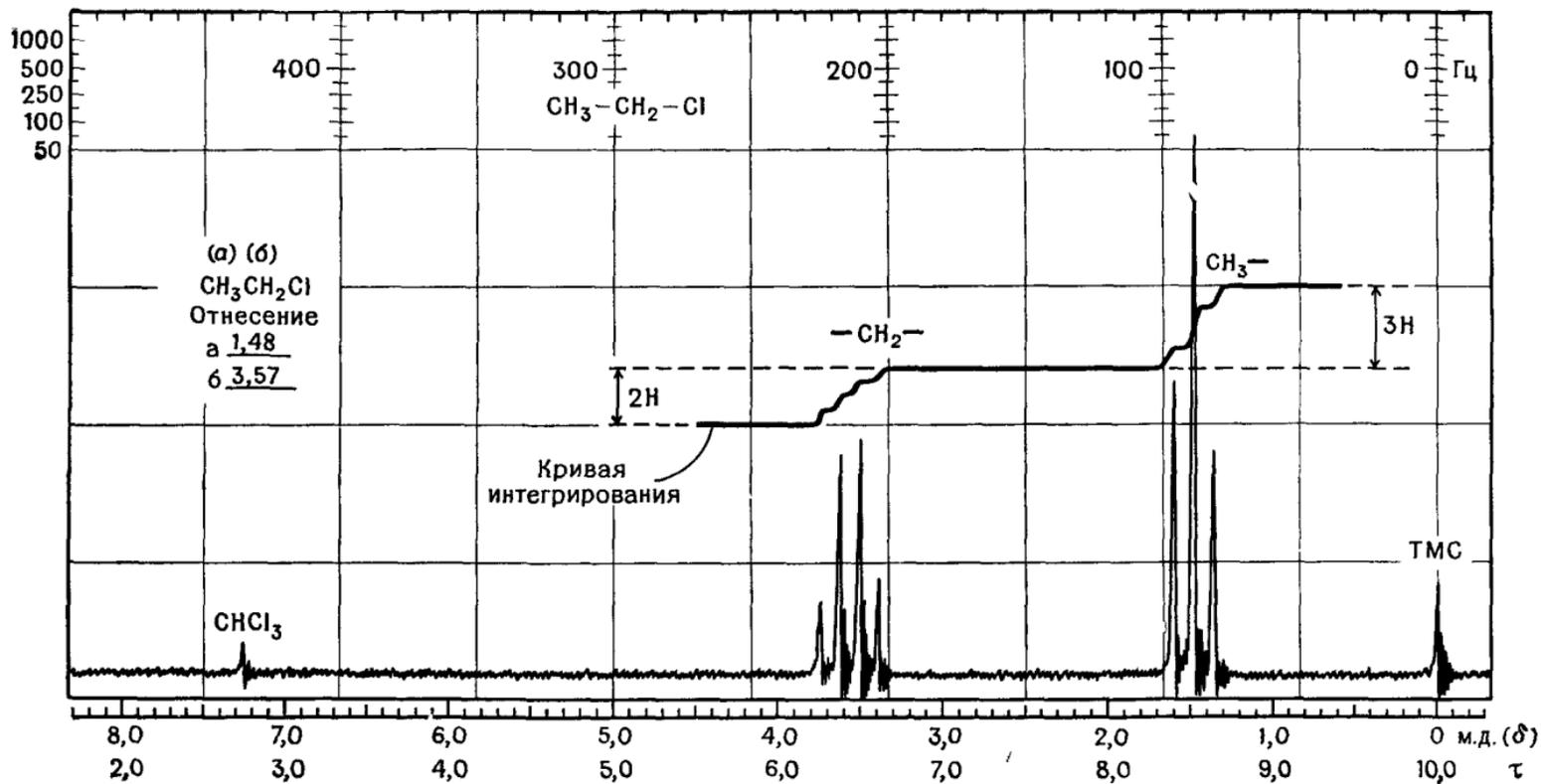


Рис 26. Хлористый этил в  $\text{CDCl}_3$  при рабочей частоте 60 МГц.

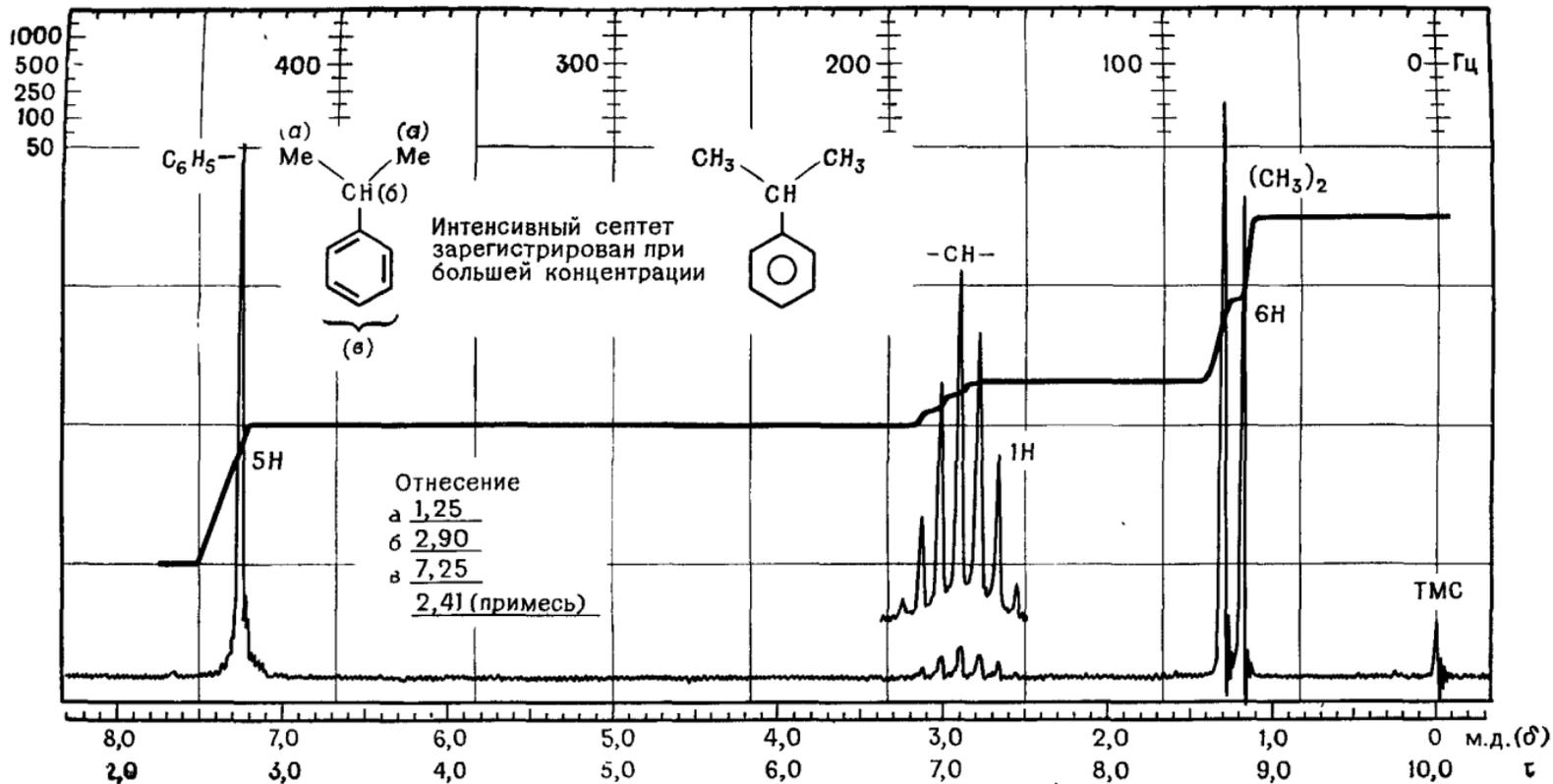


Рис. 27. Кумол в  $CDCl_3$  при 60 МГц.

понентами в обоих мультиплетах одинаково, необходимо иметь в виду при интерпретации сигналов взаимодействующих протонов в более сложных спектрах.

Обратимся к рис. 27, на котором показан спектр ЯМР кумола. Несмотря на то что химические сдвиги его пяти ароматических протонов неэквивалентны (разд. VII), они из-за случайного совпадения дают одиночный сигнал ( $\delta$  7,25,  $\tau$  2,75) в области слабых полей (по причине кольцевого тока в бензольном кольце, рис. 14). Боковая цепь относится к системе  $A_6X$ . Шесть метильных протонов проявляются в виде дублета ( $\delta$  1,25,  $\tau$  8,75), а метиновый протон дает септет ( $\delta$  2,90,  $\tau$  7,10) с отношением интенсивностей 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1. Полностью этот сигнал виден при большом усилении (верхний спектр). Крайние линии сложных мультиплетов можно иногда и не заметить, особенно когда они относятся к одиночному протону, а также при высоком уровне шумов на базовой линии.

## V. ПРОТОНЫ, СВЯЗАННЫЕ С ГЕТЕРОАТОМАМИ

Протоны, связанные с атомами углерода, и протоны, связанные с гетероатомами, имеют ряд отличий: 1) они способны к обмену, 2) могут образовывать водородную связь, 3) спин-спиновое взаимодействие частично или полностью подавляется под влиянием электрических квадрупольей ядер некоторых гетероатомов. В приложении Г показаны области химических сдвигов для протонов, связанных с гетероатомами.

### Протоны, связанные с кислородом

#### *Спирты*

Если не принимаются специальные меры предосторожности (см. ниже), то в спектре чистого этанола гидроксильный протон проявляется в виде узкого сигнала  $\delta$  5,35,  $\tau$  4,65. В неполярном растворителе (например, в четыреххлористом углероде или дейтерохлороформе) при обычно используемых концентрациях 5—20% сигнал гидроксильного протона находится между  $\delta$  2,  $\tau$  8 и  $\delta$  4,  $\tau$  6. При экстраполяции к бесконечному разбавлению или к газовой фазе этот сигнал смещается в более сильное поле к  $\delta$  0,5,  $\tau$  9,5. Использование другого растворителя или изменение температуры также смещает сигналы гидроксильного протона.

Зависимость положения пика гидроксильного протона от растворителя, концентрации и температуры объясняется образованием водородной связи. Водородная связь уменьшает электронную плотность вокруг гидроксильного протона, что приводит к ослаблению экранирования и смещению сигнала в область

слабого поля. Степень межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородной связи уменьшается с разбавлением инертным растворителем и повышением температуры. Полярные растворители усложняют картину водородной связи, так как сами могут ее образовывать. Внутримолекулярные водородные связи в меньшей степени подвержены влиянию окружения, чем межмолекулярные. Действительно, енольное гидроксильное поглощение в  $\beta$ -дикетонах, например, почти не зависит от растворителя или концентрации, хотя иногда может быть сдвинуто в сильное поле нагреванием. Спектроскопия ЯМР — мощный метод изучения таких эффектов, как водородная связь и кетоенольная таутомерия.

Появление сигнала гидроксильного протона в виде узкого нерасщепленного синглета объясняется обменными процессами. При обычных условиях достаточно присутствия в растворе примеси кислоты, чтобы катализировать быстрый обмен гидроксильного протона. Протон связан с кислородом в течение слишком малого времени, чтобы «увидеть» три состояния метиленовых протонов, и поэтому расщепления не наблюдается. Скорость обмена может быть уменьшена обработкой раствора или растворителя безводным карбонатом натрия, окисью алюминия или цеолитами непосредственно перед съемкой спектра [19, 20]. Очищенный дейтерированный диметилсульфоксид или ацетон понижает скорость обмена и сдвигает сигнал гидроксильного протона в более слабое поле даже в разбавленном растворе за счет образования межмолекулярной водородной связи растворенного вещества с растворителем [21, 22]. Теперь, когда гидроксильный протон может «различать» протоны на  $\alpha$ -углеродном атоме, в спектре ЯМР первичного спирта будет наблюдаться триплет, вторичного — дублет и третичного — синглет. Это иллюстрируется рис. 28 [11г] и примерами, приведенными в табл. I. В литературе описываются аномалии [23], которые могут возникать из-за чувствительности этого явления к изменениям концентрации [23а]. При промежуточных скоростях обмена мультиплет сливается в широкий сигнал, при этом скорость обмена в герцах равна  $\pi J/\sqrt{2}$ .

В двухатомном спирте можно наблюдать два отдельных сигнала для каждого из гидроксильных протонов; в этом случае скорость обмена в герцах гораздо меньше, чем расстояние между сигналами гидроксильных протонов, также выраженного в герцах. При увеличении скорости обмена пики уширяются, и, когда она становится равной первоначальному расстоянию между сигналами в герцах, пики сливаются в одиночный широкий сигнал. Относительное положение каждого сигнала зависит от степени связывания гидроксильного протона водородной связью;

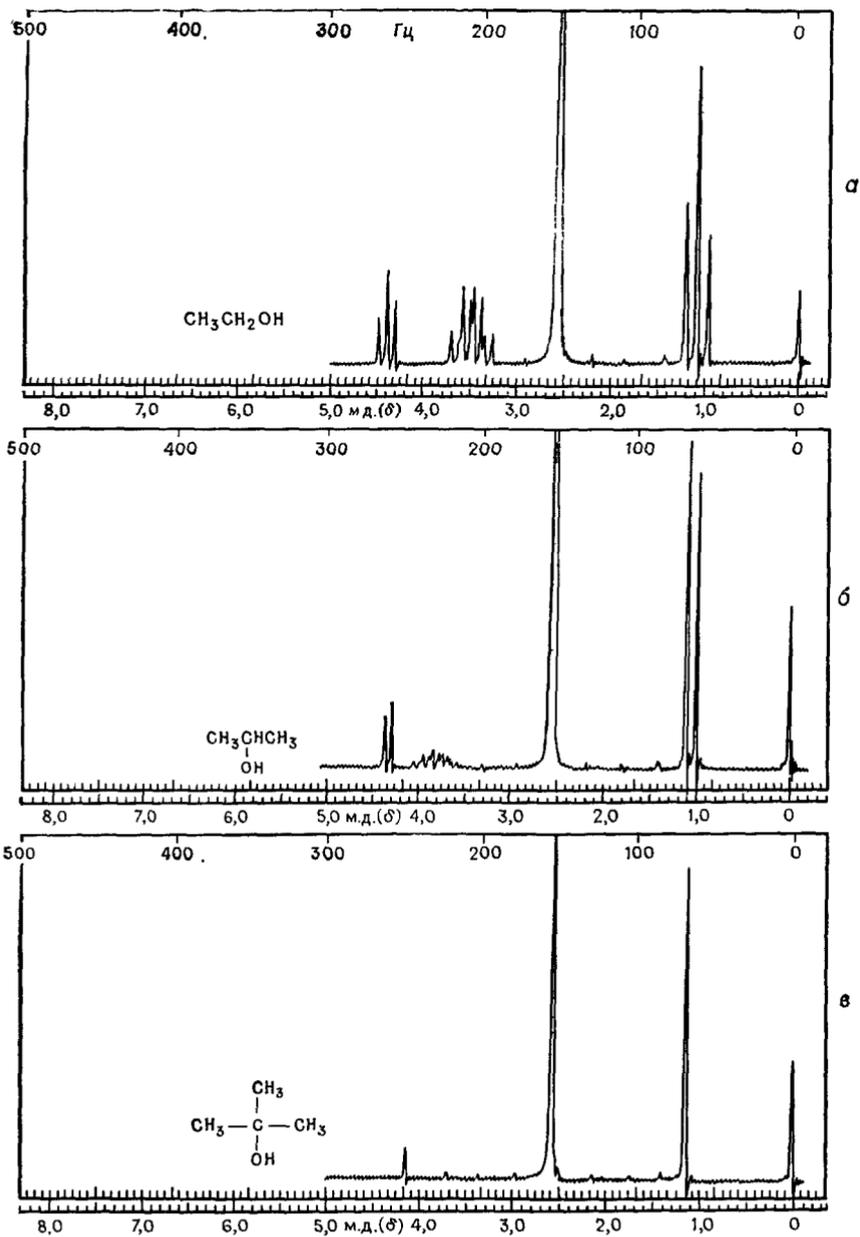


Рис. 28. Спектры ЯМР типичных первичного, вторичного и третичного спиртов в диметилсульфоксиде. Сигнал  $\delta$  2,6 обусловлен диметилсульфоксидом [11 д] (см. [11 г.], стр. 358—359).

Таблица 1

**Положение и мультиплетность сигналов гидроксильных протонов  
в диметилсульфоксиде [22]**

Соединение <sup>а</sup>	Химический сдвиг $\tau$	Мультиплетность <sup>б</sup>
Метиловый спирт	5,92	q
Этиловый спирт	5,65	t
Изопропиловый спирт	5,65	d
<i>трет</i> -Бутиловый спирт	5,84	s
<i>трет</i> -Амиловый спирт	6,01	s
Пропиленгликоль 1-ОН	5,55	t
2-ОН	5,62	d
Циклогексано́л	5,62	d
<i>цис</i> -4- <i>трет</i> -Бутилциклогексильный спирт	5,89	d
<i>транс</i> -4- <i>трет</i> -Бутилциклогексильный спирт	5,55	d
Бензиловый спирт	4,84	t
Фенол	0,75	s
$\beta$ -L-Арабиопираноза, O—C—OH <sup>в</sup>	4,02	d
$\alpha$ -D-Глюкопираноза, O—C—OH <sup>в</sup>	3,84	d
$\alpha$ -D-Фруктопираноза, O—C—OH <sup>в</sup>	4,88	s

<sup>а</sup> Спектры всех спиртов были сняты в растворах в диметилсульфоксиде с концентрацией не более 10 мол. %.

<sup>б</sup> q—квартет, t—триплет, d—дублет, s—синглет. Все расщепления лежат в пределах 3,5—5,0 Гц.

<sup>в</sup> Для других гидроксильных протонов ( $\tau$  5,0—5,9) также наблюдается расщепление, но из-за сильного перекрывания их сигналы невозможно идентифицировать.

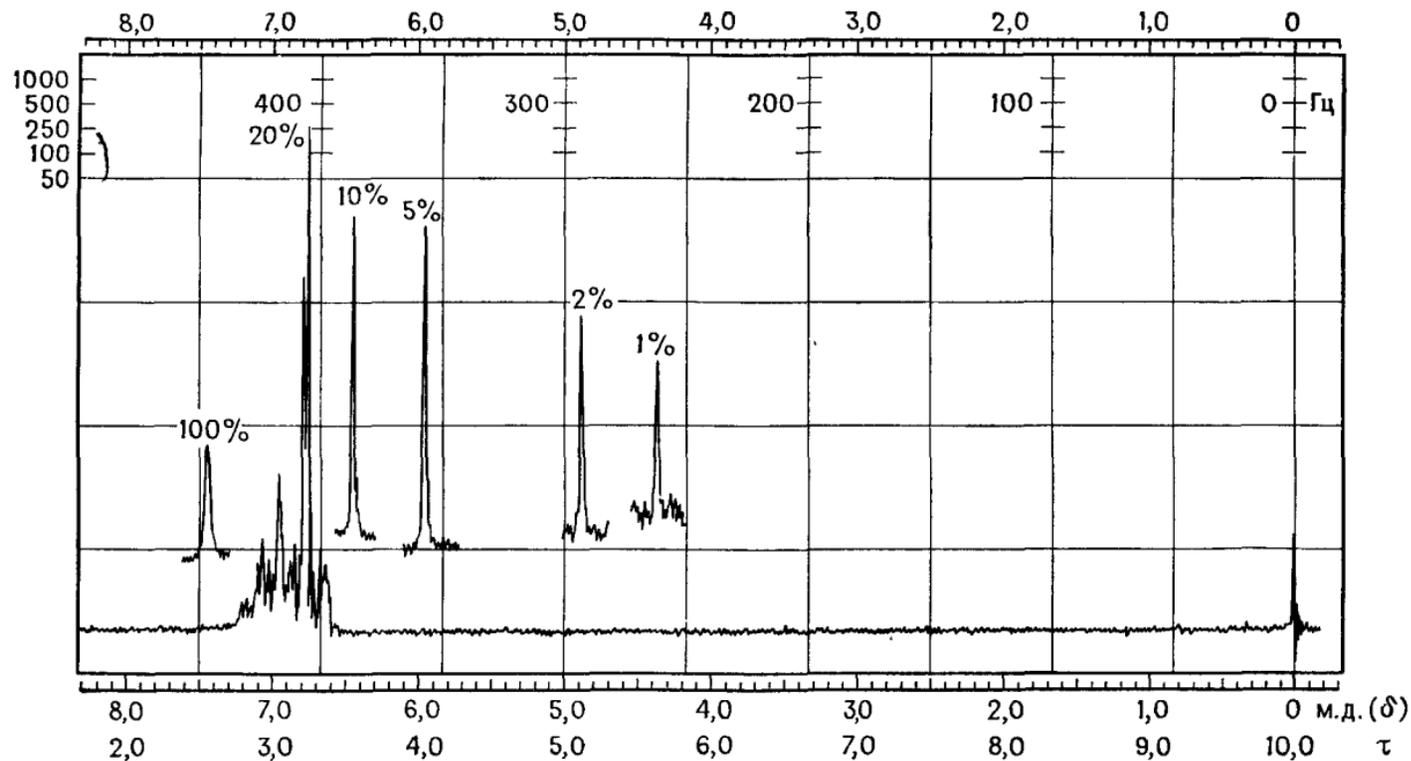
сдвиг сигнала в более сильное поле часто объясняется стерическими препятствиями к образованию водородной связи.

Для упрощения спектра вещества, содержащего легко обмениваемые протоны, образец либо встряхивается с избытком тяжелой воды, либо просто в ней растворяется, если вещество растворимо. В неполярных растворителях сигнал НОD расположен в области между  $\delta$  5,  $\tau$  5 и  $\delta$  4,5,  $\tau$  5,5, а в диметилсульфоксиде — около  $\delta$  3,3,  $\tau$  6,7 (см. приложение А).

Ацетилирование или бензоилирование гидроксильной группы смещает сигналы  $\alpha$ -протонов первичного спирта примерно на 0,5 м. д. в более слабое поле, а для вторичного — примерно на 1,0—1,2 м. д.

### Фенолы

Поведение фенольного протона сходно со спиртовым. Из-за быстрого обмена и отсутствия спин-спинового взаимодействия сигнал этого протона проявляется в виде узкого синглета. Этот



**Рис. 29** Спектр ЯМР гидроксильного протона фенола для различных концентраций (весовые отношения) в  $\text{CCl}_4$  при 60 МГц. Полный спектр показан для 20%-ного раствора. Отдельные пики относятся к протону ОН при указанных концентрациях (см. [6], стр. 105).

сигнал расположен обычно в более слабом поле (от  $\delta \sim 7,5$ ,  $\tau$  2,5 до  $\delta \sim 4,0$ ,  $\tau$  6,0), чем сигнал спиртового протона, и его положение зависит от концентрации, растворителя и температуры. Концентрационная зависимость положения сигнала гидроксильного протона в феноле показана на рис. 29. Карбонильная группа в *орто*-положении образует с гидроксильной группой внутримолекулярную водородную связь, что приводит к сдвигу сигнала фенольного протона в область слабого поля от  $\delta$  12,0,  $\tau$  —2,0 до  $\delta$  10,0,  $\tau$  0,0. Например, сигнал гидроксильного протона *о*-оксиацетофенона имеет  $\delta$  12,05,  $\tau$  —2,05 и практически не зависит от концентрации. В *о*-хлорфеноле водородная связь гораздо слабее, поэтому при переходе от одномолярного раствора к бесконечному разбавлению происходит смещение сигнала от  $\delta \sim 6,3$ ,  $\tau$  3,7 до  $\delta \sim 5,6$ ,  $\tau$  4,4. Этот интервал шире по сравнению с аналогичным интервалом для *о*-оксиацетофенона, но уже, чем для фенола.

### Енолы

Енолы обычно стабилизированы внутримолекулярными водородными связями, которые могут быть как очень сильными, например в алифатических  $\beta$ -дикетонах, так и слабыми, например в циклических  $\alpha$ -дикетонах. По сравнению со спиртовыми енольные протоны дают сигналы в более слабых полях. В случае енольной формы некоторых  $\beta$ -дикетонов химический сдвиг находится далеко в слабом поле с  $\delta$  16,6,  $\tau$  —6,6 (енольный протон гидроксильной группы ацетилаcetона дает резонансную полосу с  $\delta$  15,0,  $\tau$  —5,0, а для дибензоилметана — с  $\delta$  16,6,  $\tau$  —6,6). При комнатной температуре сигнал енольного протона часто уширен из-за медленного обмена. Поскольку скорость взаимного перехода енольной и кетонной форм невелика, одновременно наблюдаются сигналы той и другой форм, что позволяет измерять это равновесие.

В отсутствие сильной внутримолекулярной водородной связи енольный протон имеет сигнал примерно в той же области, что и фенольный.

### Карбоновые кислоты

В неполярных растворителях, даже при сильном разбавлении, карбоновые кислоты существуют в виде димеров, стабилизированных водородными связями. Поэтому карбоксильный протон дает сигнал в сравнительно узком характеристическом интервале от  $\delta \sim 13,2$ ,  $\tau$  —3,2 до  $\delta \sim 10,0$ ,  $\tau$  0,0, и на его положение изменение концентрации почти не влияет. Полярные растворители частично разрушают димеры, что приводит к смещению сигнала.

При комнатной температуре для разных кислот ширина сигнала меняется в большом интервале в зависимости от скорости протекания обменных процессов в данной кислоте. Карбоксильный протон, быстро обмениваясь с протонами воды и спиртов (или гидроксильных групп оксикислот), дает усредненный резонансный сигнал, положение которого зависит от концентрации. Тиоловые и энольные протоны не подвержены быстрому обмену с карбоксильными протонами, поэтому в спектрах ЯМР наблюдаются индивидуальные сигналы.

### Протоны, связанные с азотом

Поскольку ядро  $^{14}\text{N}$  имеет спиновое число  $I = 1$ , согласно выражению  $2I + 1$ , протон, присоединенный к атому азота или соседнему атому углерода, должен давать три сигнала равной интенсивности. Однако существуют два фактора, которые усложняют эту картину: скорость обмена протона, связанного с азотом, и наличие электрического квадрупольного момента у ядра  $^{14}\text{N}$ .

Протон, связанный с атомом азота, может подвергаться быстрому, промежуточному или медленному обмену. Если происходит быстрый обмен, то протон (протоны) NH не связан ни с атомом азота, ни с соседними атомами углерода. Поэтому сигнал от NH проявляется как узкий синглет, а сигналы соседних протонов СН на аминном протоне не расщепляются. Это происходит в большинстве алифатических аминов. При промежуточной скорости обмена взаимодействие протона NH частично подавлено, что приводит к уширению сигнала аминного протона. Сигнал протона соседнего атома углерода на NH-группе не расщепляется. Это происходит в случае N-метил-*n*-нитроанилина. Сигнал аминного протона остается уширенным и при малой скорости обмена. Это обусловлено тем, что электрический квадрупольный момент на атоме азота вызывает спиновую релаксацию со средней эффективностью, и поэтому спиновые состояния атома азота имеют промежуточное время жизни. В этом случае протон «различает» три спиновых состояния атома азота ( $I = 1$ ), изменение которых происходит с умеренной скоростью, на что протон реагирует, давая широкий сигнал; наблюдается взаимодействие аминного протона с соседними протонами. В качестве примеров можно привести пирролы, индолы, вторичные и первичные амиды и карбаматы (рис. 30). Заметим, что взаимодействие протонов в  $\text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{H}$  передается через связи C—H, C—N и N—H, но взаимодействие атома азота с протонами соседнего атома углерода пренебрежимо мало. В некоторых аминах после тщательного удаления следов воды (сплавом натрия с калием) удавалось наблюдать взаимодействие протонов в

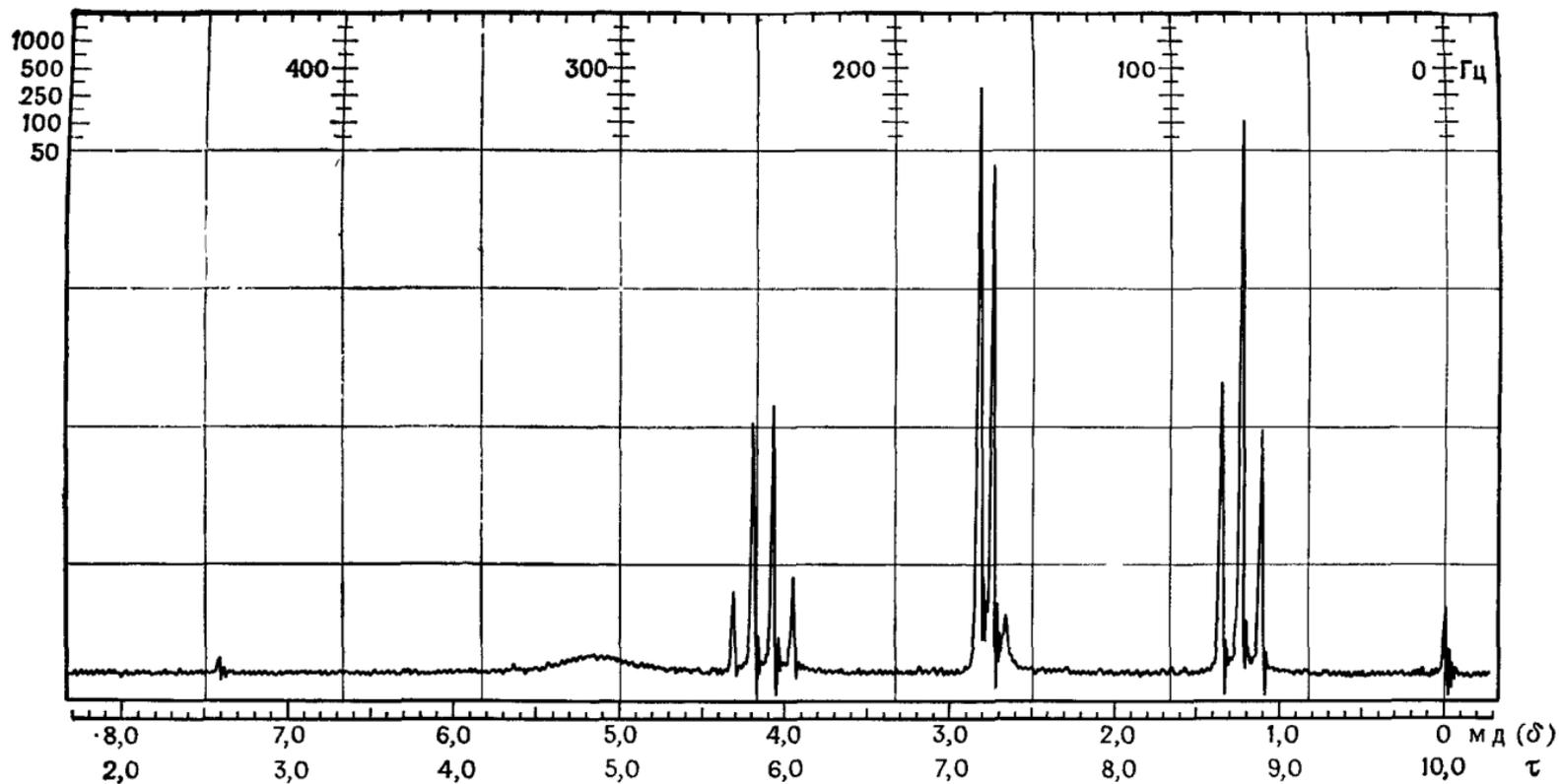


Рис. 30. Этил-N-метилкарбамат  $\text{CH}_3\text{NHCOC}_2\text{H}_5$  при рабочей частоте 60 МГц.

$\underline{\text{H}}-\text{C}-\text{N}-\underline{\text{H}}$  [24a]. Такая обработка эффективна для подавления обменных процессов в масштабе времени ЯМР. Наблюдаемое расщепление сигнала происходит на протоне, связанном с углеродом; сигнал протона группы  $\text{N}-\text{H}$  несколько уширен за счет квадрупольного взаимодействия с азотом. В спектре этил-N-метилкарбамата  $\text{CH}_3\text{NHCOCH}_2\text{CH}_3$  (рис. 30) аминному про-



тону отвечает широкий сигнал с центром около  $\delta$  5,16,  $\tau$  4,84, а сигнал метильной группы  $\text{N}-\text{CH}_3$  расщепляется в дублет на протоне NH с константой спин-спинового взаимодействия  $J \sim \sim 5$  Гц и  $\delta$  2,78,  $\tau$  7,22. Протоны этоксигруппы дают триплет с  $\delta$  1,23,  $\tau$  8,77 и квартет с  $\delta$  4,14,  $\tau$  5,86. Небольшой пик при  $\delta$  2,67,  $\tau$  7,33 принадлежит примесям.

Протоны NH алифатических и циклических аминов поглощают от  $\delta \sim 3,0$ ,  $\tau$  7,0 до  $\delta \sim 0,5$ ,  $\tau$  9,5; ароматические амины дают сигналы в интервале от  $\delta \sim 5,0$ ,  $\tau$  5,0 до  $\delta \sim 3,0$ ,  $\tau$  7,0. Поскольку амины могут образовывать водородные связи, положение сигналов зависит от концентрации, растворителя и температуры. Амиды, пирролы и индолы поглощают в интервале от  $\delta \sim 8,5$ ,  $\tau$  1,5 до  $\delta \sim 5,0$ ,  $\tau$  5,0. В этих случаях влияние растворителя, температуры и концентрации на положение сигналов вообще меньше, чем в аминах. Незквивалентность протонов на атоме азота первичного амида и метильных групп N,N-диметиламинов вызвана торможением вращения вокруг связи  $\text{C}-\text{N}$  из-за



вклада структуры  $\text{C}=\text{N}^+$ .



Протоны, связанные с азотом в солях аминов, обмениваются с малой скоростью. Их сигналы наблюдаются в виде широкого пика в слабом поле (от  $\delta \sim 8,5$ ,  $\tau$  1,5 до  $\delta \sim 6,0$ ,  $\tau$  4,0), и взаи-

Таблица II

**Классификация аминов по спектрам ЯМР в солях аммония, растворённых в трифторуксусной кислоте [24]**

Тип исходного амина	Структура соли аммония	Мультиплетность сигнала метиленовой группы
Первичный	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	Квартет (рис. 31)
Вторичный	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2\text{R}^+$	Триплет
Третичный	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NHR}_2^+$	Дублет

модействие с протонами соседнего атома углерода происходит с константой  $J \sim 7$  Гц;  $\alpha$ -протоны в соли можно узнать по смещению их сигналов в слабое поле по сравнению со свободным амином. Трифторуксусная кислота используется и как протонирующий агент, и как растворитель, позволяющий различать первичные, вторичные и третичные амины [24] Это иллюстрируется табл. II, из которой видно, что число протонов, связанных с азотом, определяет мультиплетность сигнала метиленовой группы в соли (рис. 31). Иногда можно наблюдать, что поглощение протонов  $^+NH$ ,  $^+NH_2$  или  $^+NH_3$  состоит из трех широких сигналов. Они обусловлены расщеплением на ядрах азота ( $J \sim 50$  Гц). В ряде случаев при хорошем разрешении каждый из этих сигналов может быть расщеплен протонами соседних атомов углерода ( $J \sim 7$  Гц).

### Протоны, связанные с серой

Тиоловые протоны обычно обмениваются достаточно медленно, и поэтому при комнатной температуре их сигналы расщепляются на протонах, связанных с соседними атомами углерода ( $J \sim 8$  Гц). Поскольку быстрого обмена с гидроксильными, карбоксильными или енольными протонами этой или другой молекулы не происходит, пики наблюдаются раздельно. Однако скорость обмена достаточна для того, чтобы встряхивание в течение нескольких минут с тяжелой водой привело к замещению тиолового протона на дейтерий. Область поглощения для алифатических тиоловых протонов расположена от  $\delta \sim 1,6$ ,  $\tau$  8,4 до  $\delta \sim 1,2$ ,  $\tau$  8,8, а для ароматических — от  $\delta \sim 3,6$ ,  $\tau$  6,4 до  $\delta \sim 2,8$ ,  $\tau$  7,2. Концентрация, растворитель и температура изменяют положение сигналов в этих пределах.

### Протоны, связанные с галогенами

Из-за больших электрических квадрупольных моментов ядра хлора, брома и иода не взаимодействуют с непосредственно связанными протонами или с протонами, присоединенными к соседним атомам углерода. Положение сигнала протонов галогеносодержащих кислот меняется в широких пределах в зависимости от

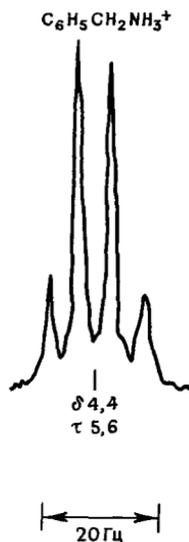


Рис. 31 Спектр ЯМР  $\alpha$ -метиленовой группы первичного амина, растворенного в  $CF_3CO_2H$ . Соответствует первой строке табл. II.

концентрации, растворителя и температуры (в газовой фазе, например, HF поглощает при  $\delta$  2,7,  $\tau$  7,3 а HI — при  $\delta$  —13,  $\tau$  23).

Атом  $^{19}\text{F}$  имеет спиновое число, равное  $1/2$ , и эффективно взаимодействует с протонами (см. приложение Ж). Правила спин-спинового взаимодействия протонов с фтором такие же, как и при протон-протонном взаимодействии. В общем случае значения констант спин-спинового взаимодействия фтора с протонами больше, что позволяет часто наблюдать эффекты дальних взаимодействий. Сигнал ядра  $^{19}\text{F}$  можно наблюдать при 56,4 МГц и напряженности магнитного поля 14 092 Гс. Конечно, спин ядра фтора расщепляется и на других ядрах фтора, и на протонах. При этом правила мультиплетности те же, что и в протонных спектрах.

## VI. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОТОНОВ С ДРУГИМИ ЯДРАМИ

Химику-органику могут встретиться взаимодействия протонов с такими ядрами, как  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^2\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  (кроме рассмотренных  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{14}\text{N}$ ). При этом должны учитываться три следующих фактора: содержание естественных изотопов, спиновое число и электрический квадрупольный момент. Ядерный магнитный момент и относительная чувствительность важны в том случае, когда рассматривается спектр отдельного ядра. Эти свойства приведены для некоторых ядер в приложениях Ж и З.

Гиромагнитное отношение  $\gamma$  отражает совместное действие магнитного момента и спинового числа ядра данного типа. Отношение  $\gamma$  ядер двух типов является мерой относительных констант спин-спинового взаимодействия этих двух ядер по сравнению со стандартным ядром [11д]. Рассмотрим величины взаимодействия протона и дейтерия, отнесенные к некоторому ядру X. Поскольку

$$\frac{J_{\text{HX}}}{J_{\text{DX}}} = \sim \frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{D}}}, \quad \text{D} = ^2\text{H},$$

из гиромагнитных отношений (они приведены в приложении З) получаем

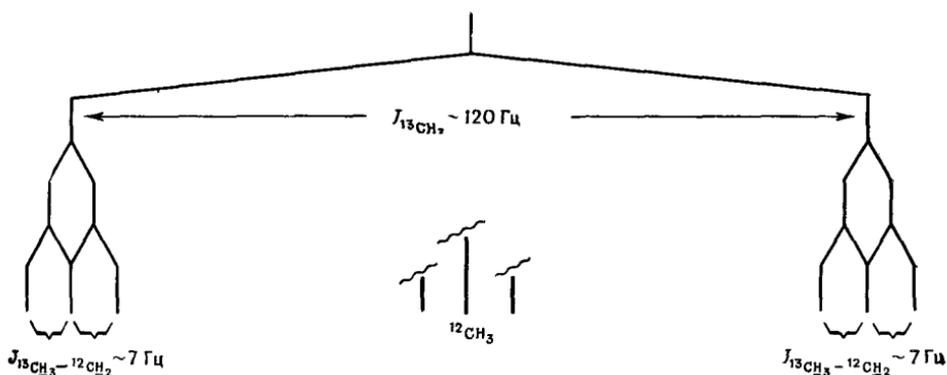
$$\frac{J_{\text{HX}}}{J_{\text{DX}}} = \sim \frac{26,753}{4,107} = 6,51.$$

Таким образом, следует ожидать, что спин-спиновые взаимодействия у дейтерия будут в 6,5 раза меньше, чем у протонов.

Содержание естественного изотопа  $^{31}\text{P}$  составляет 100%, а его спиновое число равно  $1/2$  (поэтому электрический квадрупольный момент отсутствует). Для протон-фосфорного расщепления сохраняются те же правила мультиплетности, что и для

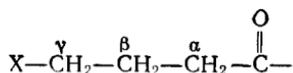
протонов. В этом случае константы спин-спинового взаимодействия велики ( $J_{\text{H-P}} \sim 200-700$  Гц и  $J_{\text{HC-P}} \sim 20$  Гц), и их можно наблюдать по крайней мере через четыре связи. Сигналы ядра  $^{31}\text{P}$  проявляются при соответствующих частоте и магнитном поле.

Содержание естественного изотопа  $^{13}\text{C}$  (относительно содержания  $^{12}\text{C}$ , принятого за 100%) составляет 1,1%, а его спиновое число равно  $1/2$ . Обычно поглощение, обусловленное взаимодействием протона с ядрами  $^{13}\text{C}$ , наблюдается в виде слабых пиков-спутников (сателлитов)  $^{13}\text{C}$  по обе стороны от сильного протонного сигнала. Константы взаимодействия  $\text{H}-^{13}\text{C}$  с учетом гибридизации атома  $^{13}\text{C}$  имеют величины  $J_{sp^3} \sim 120$  Гц,  $J_{sp^2} \sim 170$  Гц и  $J_{sp} \sim 250$  Гц. Сигнал протона, присоединенного к атому  $^{13}\text{C}$ , также расщепляется протонами соседнего  $^{12}\text{C}$  с константой взаимодействия, типичной для фрагмента  $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$  и равной примерно 7 Гц. Поэтому структурный элемент  $^{13}\text{CH}_3-^{12}\text{CH}_2-$  дает триплеты (по обе стороны от интенсивного сигнала  $^{12}\text{CH}_3$ ), которые возникают в результате взаимодействия связей  $^{13}\text{C}-\text{H}$  и  $^{13}\text{CH}_3-^{12}\text{CH}_2-$ . Другие молекулы в магнитном

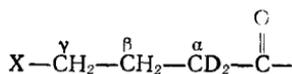


поле будут иметь фрагмент  $^{12}\text{CH}_3-^{13}\text{CH}_2-$ ; эти молекулы также дают триплеты по обе стороны от сильного сигнала  $^{12}\text{CH}_3$ , но, поскольку  $J_{\text{CH}_3-^{13}\text{C}}$  находится в пределах только 4—7 Гц, эти пики замаскированы крайними линиями  $^{12}\text{CH}_3$ . Статистически маловероятно, чтобы молекула имела два или более атомов  $^{13}\text{C}$ , расположенных по соседству. Пики-спутники могут быть выделены на фоне боковых полос вращения изменением числа оборотов в секунду ампулы с образцом. Необходимо отметить, что каждая боковая полоса вращения имеет ту же мультиплетность, что и «основная», но полосы-спутники не обязательно должны иметь такую же мультиплетность (см. книгу Джекмана и Стернхелла [4], стр. 141).

Дейтерий обычно вводится в молекулу для обнаружения какого-либо структурного элемента или для упрощения спектра. Спиновое число дейтерия равно единице, а константа спин-спинового взаимодействия с протонами и электрический квадрупольный момент малы. Константа спин-спинового взаимодействия протона и дейтерия равна примерно  $1/6,5$  соответствующей константы для протонов (см. выше в настоящем разделе о гиромагнитных отношениях для дейтерия). Предположим, что протоны при  $\alpha$ -атоме углерода в кетоне



замещены на дейтерий



В этом случае исходный спектр должен состоять из триплета для  $\alpha$ -протонов, квинтета (в предположении о равенстве констант спин-спинового взаимодействия) для  $\beta$ -протонов и триплета для  $\gamma$ -протонов. В дейтерированном соединении поглощение  $\alpha$ -протона будет отсутствовать,  $\beta$ -протоны проявятся в виде слабоуширенного триплета, а сигналы  $\gamma$ -протонов останутся неизменными. В действительности каждый пик триплета  $\beta$ -протонов также расщеплен на триplet с очень близко расположенными сигналами ( $J_{\text{CH}-\text{CD}} = 1$  Гц или меньше), но при обычном разрешении этот эффект проявляется в виде уширения сигналов. Даже это умеренное уширение из-за взаимодействия с дейтерием может быть исключено с помощью метода двойного резонанса (см. ниже), заключающемся в облучении образца радиочастотой, равной резонансной частоте дейтерия. Эту методику можно использовать для более точного измерения остающегося протон-протонного взаимодействия. Многие дейтерированные растворители имеют остаточные протонированные примеси. Например, группа  $\text{CHD}_2$  в дейтерированном ацетоне или диметилсульфоксиде часто проявляется в виде квинтета с близко расположенными сигналами ( $J \sim 2$  Гц, интенсивности  $1:2:3:2:1$ ).

Содержание естественного изотопа  $^{29}\text{Si}$  составляет 5,1% (относительно содержания основного изотопа  $^{28}\text{Si}$ , принятого за 100%), а его спиновое число равно  $1/2$ . Константа взаимодействия  $J_{^{29}\text{Si}-\text{CH}}$  составляет около 6 Гц. Слабый дублет ( $\pm 3$  Гц), обусловленный взаимодействием  $^{29}\text{Si}-\text{CH}_3$ , часто может быть перекрыт интенсивным пиком тетраметилсилана; может также наблюдаться дублет  $^{13}\text{C}-\text{H}_3$  при  $\pm 59$  Гц [25].

## ВИИ. БОЛЕЕ СЛОЖНОЕ СПИН-СПИНОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Как было указано в разд. IV, системы  $A_aX_x$  и  $A_aM_mX_x$  относятся к первому порядку. При переходе от спиновой системы первого порядка, такой, как  $AX$ , через  $AB$  к системе  $A_2$ , наблюдаются отклонения от спектров первого порядка, хотя систему  $AB$  еще можно анализировать. В том случае если система  $A_2X$  превращается в  $A_2B$ , происходят более сложные изменения и полный анализ путем только одного рассмотрения внешнего вида спектра уже невозможен. Получаются не те отношения интенсивностей пиков, которые предсказывались расчетом по первому порядку; возникает дополнительное расщепление, и расстояния между сигналами не обязательно равны константам спин-спинового взаимодействия. Большинство спектров, с которыми приходится сталкиваться, не являются спектрами первого порядка. С другой стороны, можно найти сходство многих спектров со спектрами первого порядка из-за постепенного перехода от спиновой системы  $A_aX_x$  к  $A_aB_b$ . Для сопоставления расщеплений достаточно сложного вида можно использовать каталог рассчитанных спектров Виберга [25a].

### Основные понятия

Остановимся сначала на ряде понятий (некоторые из них упомянуты в разд. IV), которые необходимы для рассмотрения более сложных случаев спин-спинового взаимодействия.

1. *Спиновая система* состоит из группы ядер, которые «взаимодействуют (спин-спиновое взаимодействие) между собой, но не взаимодействуют с ядрами, не входящими в спиновую систему. Ядра, входящие в спиновую систему, не обязательно взаимодействуют со всеми другими ядрами» [4] в этой системе. Определение спиновой системы требует, чтобы спиновые системы были «изолированы» одна от другой, например этильные протоны в этилизопропиловом эфире образуют одну систему, а изопротильные протоны — другую.

2. *Группу ядер* образуют ядра с эквивалентным химическим сдвигом.

3. Если ядра взаимозаменяемы, т. е. переходят друг в друга при операциях симметрии или при быстром обмене, то они являются ядрами с *эквивалентным химическим сдвигом*, т. е. имеют совпадающие химические сдвиги при всех ахиральных условиях. Взаимный обмен местами при операциях симметрии наблюдается у любой допустимой конформации молекулы. Под быстрым обменом подразумевается процесс, происходящий за время менее  $10^{-3}$  с.

4. Ядра магнитно-эквивалентны, если они взаимодействуют со всеми другими ядрами спиновой системы совершенно одинаково. Эквивалентность химических сдвигов предполагается.

Операциями симметрии являются: вращение вокруг оси симметрии ( $C_n$ ), отражение в центре симметрии ( $i$ ), отражение в плоскости симметрии ( $\sigma$ ) или вращение вокруг оси высокого порядка с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной этой оси ( $S_n$  — зеркально-поворотная ось  $n$ -го порядка). Элемент симметрии (ось, центр или плоскость) должен быть элементом симметрии для всей молекулы в целом. Термин «взаимозаменяемость» будет понятен из нижеприведенных примеров. В системе обозначений Попла химический сдвиг эквивалентных протонов обозначается одной и той же буквой латинского алфавита, а магнитно-неэквивалентных — штрихами, например  $A, A', A'', \dots$  и т. д.

Протоны  $a$  и  $b$  в *транс*-1,2-дихлорциклопропане имеют одинаковые химические сдвиги, так же как протоны  $c$  и  $d$  (рис. 32). Молекула имеет ось симметрии второго порядка, проходящую через атом  $C_3$  и делящую связь  $C_1-C_2$  пополам. Поворот молекулы на  $180^\circ$  вокруг оси переводит протон  $H_a$  на место протона  $H_b$ , а  $H_c$  на место  $H_d$ . Если протоны специально не мечены, то, глядя на молекулу до и после операции, нельзя сказать, выполнена ли эта операция.

Интересная ситуация возникает в такой молекуле, как 1,3-дибром-1,3-дифенилпропан, в которой метиленовая группа находится между двумя оптически активными центрами (рис. 33). Эта молекула содержит два типа протонов  $H_a, H_b$  и  $H_c, H_d$ . В соединении (1R, 3R)-1,3-дибром-1,3-дифенилпропан\*) (одном из пары *d, l*-изомеров) химические сдвиги протонов  $H_a$  и  $H_b$  эквивалентны; то же самое можно сказать и о протонах  $H_c$  и  $H_d$ , так как в молекуле имеется ось симметрии второго порядка ( $C_2$ ). Вращение вокруг этой оси меняет местами  $H_a$  с  $H_b$  и  $H_c$  с  $H_d$ . С другой стороны, в соединении (1S, 3R)-1,3-ди-

\*) Для обозначения конформаций соединений, содержащих асимметричные атомы углерода, используют символы R и S. Согласно этой системе, сначала определяют старшинство или последовательность заместителей, исходя из специальных правил. Затем молекулу располагают так, чтобы младшая группа была направлена от наблюдателя, и рассматривают расположение оставшихся групп. Если старшинство этих групп уменьшается по часовой стрелке, то конфигурацию обозначают буквой R (от латинского rectus — правый); если же старшинство этих групп уменьшается против часовой стрелки, то конфигурацию обозначают буквой S (от латинского sinister — левый). Такая система применима ко всем органическим молекулам, обладающим хиральностью. Этот термин означает, что движение по спирали соответствует правилу правой или левой руки. Хиральность соответствует потенциальной оптической активности независимо от наличия асимметричного атома углерода. Структуры, обладающие или не обладающие хиральностью, называются соответственно хиральными или ахиральными. — *Прим. перев.*

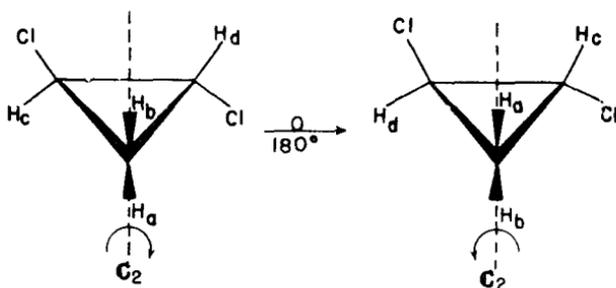


Рис. 32. Ось симметрии и поворот вокруг нее молекулы *транс*-1,2-дихлорциклопропана

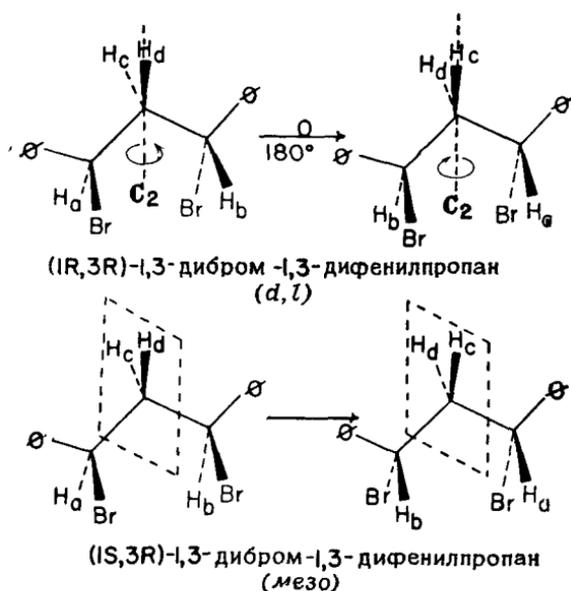


Рис. 33. Два изомера 1,3-дибром-1,3-дифенилпропана.

В изомере (1R, 3R) протоны  $H_a$  и  $H_b$ , так же как и  $H_c$  и  $H_d$ , имеют эквивалентные химические сдвиги. В изомере (1S, 3R) протоны  $H_a$  и  $H_b$  имеют эквивалентные химические сдвиги, а  $H_c$  и  $H_d$  — неэквивалентные.

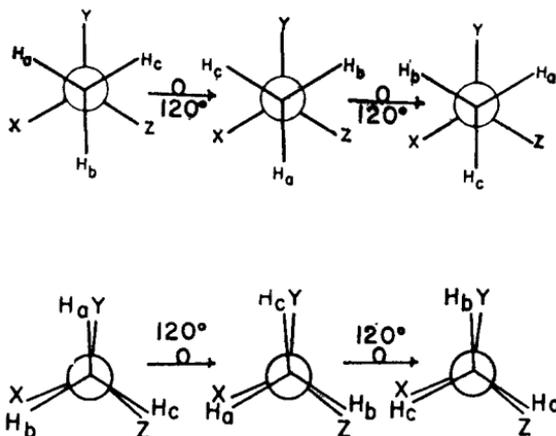
бром-1,3-дифенилпропан (*мезо*-соединение\*)) химические сдвиги протонов  $H_c$  и  $H_d$  неэквивалентны, поскольку эти протоны не переводятся друг в друга операцией симметрии. Молекула

\*) Приставка *мезо* применяется перед названием соединений, содержащих два асимметричных центра и лишенных оптической активности вследствие взаимной компенсации *мезо*-Соединения отличаются и от рацематов, и от оптически активных форм. — *Прим. перев.*

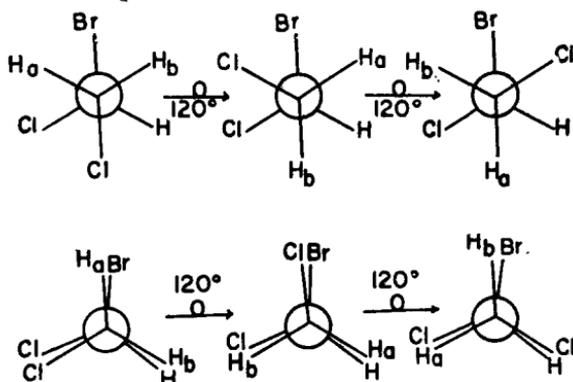
(1S, 3R)-1,3-дибром-1,3-дифенилпропана имеет плоскость симметрии ( $\sigma$ ), но оба атома  $H_c$  и  $H_d$  лежат в этой плоскости. Химические сдвиги  $H_a$  и  $H_b$  одинаковы, так как эти протоны меняются местами при отражении в плоскости симметрии (рис. 33).

Необходимо отметить, что полностью идентичны только те протоны, которые меняются местами при вращении вокруг оси, в то время как протоны, переходящие друг в друга под действием других операций симметрии, являются энантиотропными, т. е. их зеркальные отражения не совпадают. Это не существенно при использовании хирального растворителя. Протоны, которые не переходят друг в друга, называются диастереотропными. Идентичные протоны имеют эквивалентные химические сдвиги в любом окружении — хиральном или ахиральном. Неэквивалентный химический сдвиг энантиотропных протонов наблюдается только в хиральном растворителе, а диастереотропных — в любом окружении, хотя случайно их поглощение может и совпадать. Механизм быстрого обмена можно проиллюстрировать на примере некоторых гетероатомов и протонов в молекулах с быстро меняющимися конформациями. Если обмен происходит с достаточно большой скоростью, то в результате возникает синглетный пик, например в случае протона карбоновой кислоты и гидроксильного протона оксикарбоновой кислоты. Эквивалентность химического сдвига протонов группы  $CH_3$  возникает из-за быстрого вращения вокруг простой углерод-углеродной связи даже в отсутствие элемента симметрии. На рис. 34 показаны ньюменовские проекции трех шахматных и трех заслоненных конформеров молекулы, содержащей метильную группу, присоединенную к другому  $sp^3$ -атому углерода с тремя различными заместителями, т. е. к оптически активному центру. В любой отдельной конформации протоны  $H_a$ ,  $H_b$ ,  $H_c$  не эквивалентны с точки зрения химического сдвига, так как операция симметрии не переводит их друг в друга. Однако эти протоны быстро изменяют свое положение. Время пребывания в любой конформации мало ( $\sim 10^{-6}$  с), поскольку энергетический барьер вращения вокруг простой связи C—C невелик. Химический сдвиг метильной группы является усредненным сдвигом каждого из трех протонов. Другими словами, каждый протон может поменяться местами с другими путем быстрого вращения. Без обозначений  $a$ ,  $b$ ,  $c$  различные заслоненные и шахматные конформации не различимы.

Для сравнения с метильной группой можно рассмотреть метиленовую, следующую за центром оптической активности, как, например, в молекуле 1-бром-1,2-дихлорэтана (рис. 35). Протоны  $H_a$  и  $H_b$  имеют неэквивалентные химические сдвиги, так как в любой конформации их нельзя перевести друг в друга с помощью операции симметрии. Поскольку в молекуле отсут-



Р и с. 34. Ньюменовские проекции шахматной и заслоненной конформаций молекулы с метильной группой, присоединенной к оптически активному  $sp^3$ -атому углерода.



Р и с. 35. Ньюменовские проекции 1-бром-1,2-дихлорэтана.

Протоны  $H_a$  и  $H_b$  нельзя поменять местами ни при вращении вокруг связи C—C, ни при какой другой операции симметрии.

ствуют оси, плоскости, центр или зеркально-поворотные оси симметрии, протоны не обмениваются местами, хотя и происходит быстрое вращение вокруг простой углерод-углеродной связи. Наблюдатель может обнаружить различие до и после поворота метиленовой группы; молекулы не совместимы.

Химический сдвиг циклогексановых протонов представляет собой усреднение сдвигов аксиальных и экваториальных протонов. Поскольку плоская конформация циклогексана невозможна, химическая эквивалентность его протонов не является ее следствием. Эквивалентность химических сдвигов протонов циклогек-

сана возникает в результате быстрого взаимного обмена аксиальных и экваториальных протонов во время перехода молекулы между различными формами кресла.

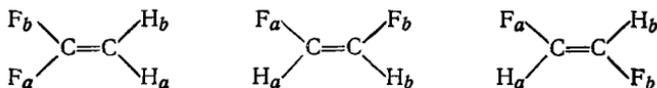
### Магнитная эквивалентность

Магнитная эквивалентность предполагает эквивалентность химического сдвига. Чтобы определить, являются ли ядра с равным химическим сдвигом магнитно-эквивалентными, выясняют, одинаково ли они взаимодействуют с каждым ядром (пробное ядро) в любой другой группе спиновой системы. Для этого сравнивают расположение связей. Если длины связей и валентные углы относительно пробного ядра одинаковы, то ядра, о которых идет речь, магнитно-эквивалентны. Магнитно-эквивалентные ядра в группе отмечаются штрихом (например,  $AA'$ ).

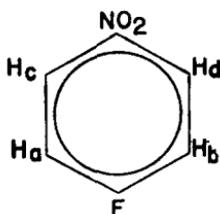
Рассмотрим протоны  $a$ ,  $b$  и  $c$ ,  $d$  в  $n$ -фторнитробензоле (рис. 36). Протоны  $a$  и  $b$  имеют эквивалентный химический сдвиг, поскольку они переходят друг в друга при повороте вокруг оси или отражении в плоскости симметрии. Протоны  $a$  и  $b$  взаимодействуют с ядром фтора через одинаковые связи и валентные углы. Однако характер взаимодействия протонов  $a$  и  $b$  с протоном  $c$  (или  $d$ ) различен. Поэтому они не являются подходящим тестом на магнитную эквивалентность. Аналогичное рассмотрение протонов  $c$  и  $d$  показывает, что они также не являются магнитно-эквивалентными. Это система типа  $AA'BB'X$ .

Можно предложить несколько более удобное определение и проверку магнитной эквивалентности: два протона с эквивалентным химическим сдвигом магнитно-эквивалентны, если они расположены симметрично по отношению к каждому ядру (пробному) в любой другой группе спиновой системы. Это означает, что два рассматриваемых протона могут переходить друг в друга при отражении в плоскости, проходящей через пробное ядро и перпендикулярной линии, соединяющей протоны с эквивалентными химическими сдвигами. Нужно отметить, что эта плоскость не обязательно является плоскостью симметрии молекулы. Такая оценка пригодна для любой допустимой конформации.

Три изомерных дифторэтилена дают дополнительные примеры ядер с эквивалентным химическим сдвигом, которые не являются магнитно-эквивалентными:



В каждом случае протоны  $H_a$ ,  $H_b$  и ядра фтора  $F_a$ ,  $F_b$  образуют системы ядер с эквивалентным химическим сдвигом, которые не являются магнитно-эквивалентными.

Рис. 36. *p*-Фторнитробензол.

Отметим, что в 1R, 3R-соединении (рис. 33)  $H_a$  и  $H_b$  магнитно-неэквивалентны (ибо они по-разному взаимодействуют с  $H_c$ );  $H_c$  и  $H_d$  также магнитно-неэквивалентны, поскольку  $J_{cb} \neq J_{db}$  и  $J_{da} \neq J_{ca}$ . Видно, что в 1S, 3R-соединении (рис. 33)  $J_{ad} = J_{bd}$  и  $J_{ac} = J_{bc}$ , поэтому в данной молекуле  $H_a$  и  $H_b$  являются магнитно-эквивалентными.

Вопрос магнитной эквивалентности в свободно вращающихся метиленовых группах алифатических соединений усложняется. Ниже иллюстрируются некоторые тонкости отнесения (если заместители Y и Z приводят к большим различиям в химическом сдвиге, то используется обозначение AMX вместо ABC):

$CH_3CH_2Y$	$A_3B_2$
$ZCH_2CH_2Y$	$AA'BB'$
$YCH_2CH_2CH_2Y$	$AA'BB'AA'$
$CH_3CH_2CH_2Y$	$A_3BB'CC'$
$ZCH_2CH_2CH_2Y$	$AA'BB'CC'$
$YCH_2CH_2CH_2CH_2Y$	$AA'BB'B''B'''A''A'''$
$ZCH_2CH_2CH_2CH_2Y$	$AA'BB'CC'DD'$

Метильные протоны магнитно-эквивалентны за счет вращательного усреднения взаимодействий с соседней метиленовой группой, протоны которой также магнитно-эквивалентны в отсутствие другого взаимодействия. Усреднение за счет вращения вполне обосновано, так как конформеры эквивалентны и, следовательно, их концентрации одинаковы. Однако в  $ZCH_2CH_2Y$  концентрация *анти*-конформера, вероятно, отличается от концентрации энантиомерных *гош*-конформеров и вращательного усреднения не происходит. Как отметил Аульт [11ж], «идеальные системы  $A_2X_2$  крайне редки (например, дифторметан, 1,1-дифтораллен и 1,1, 3,3-тетрахлорпропан), и многие системы, которые описываются как  $A_2X_2$ , в действительности должны быть отнесены к системам  $AA'XX'$ ».

Системы  $AA'XX'$  часто дают псевдопростые спектры  $A_2X_2$ ; спектр 2-диметиламиноэтилацетата (рис. 37, а) является именно таким спектром. Рис. 37 показывает постепенные искажения в

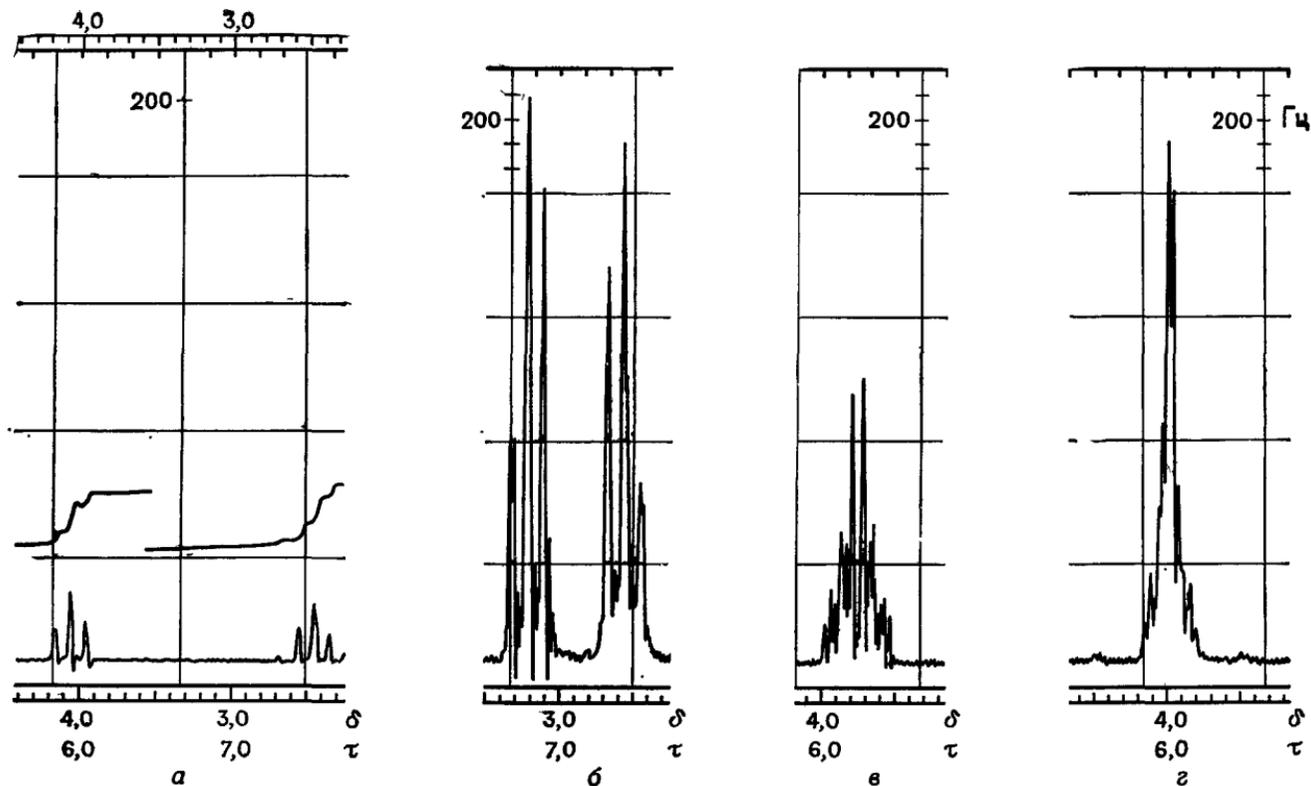
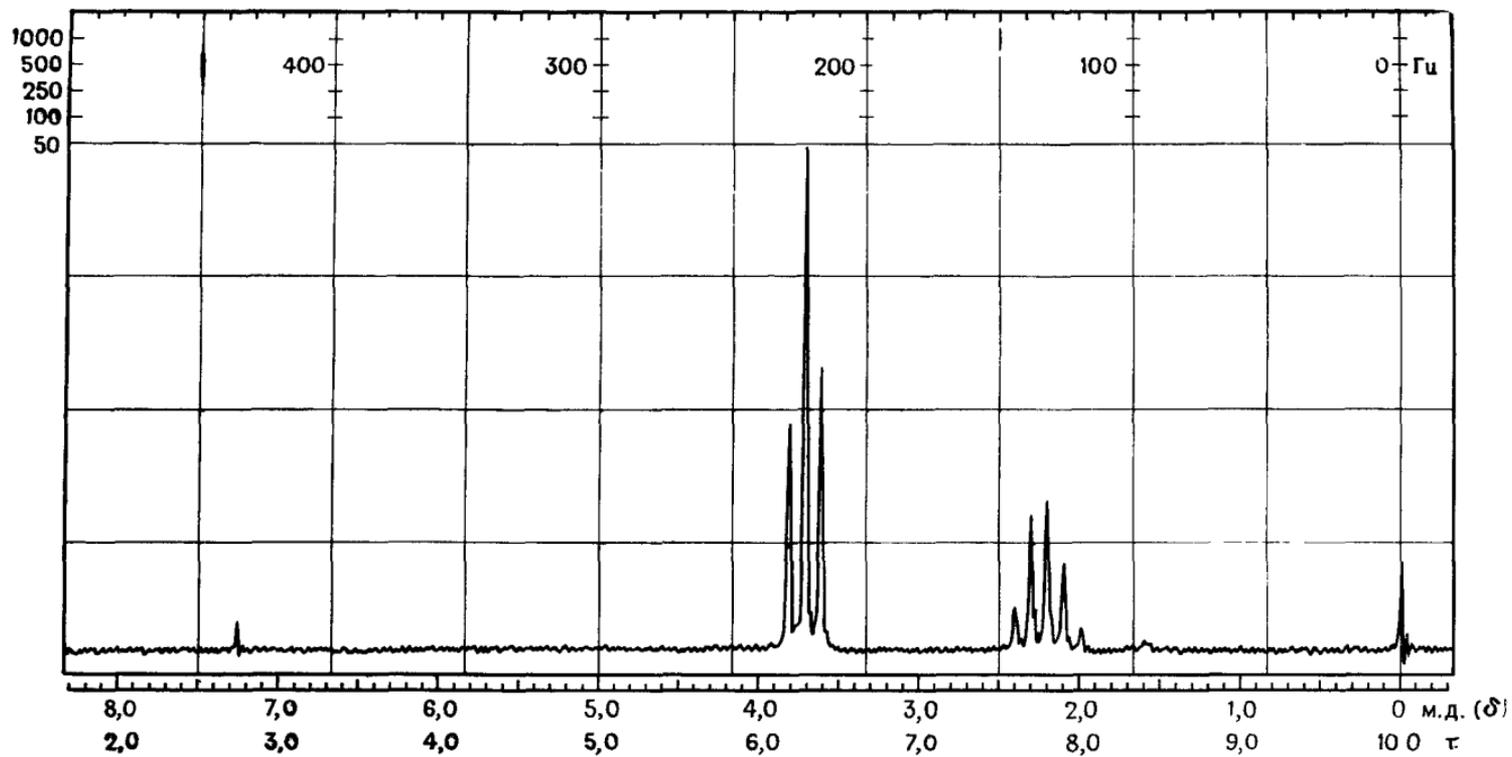


Рис. 37. Постепенный переход от спиновой системы  $AA'XX'$  к  $AA'BB'$  в структуре  $Z-CH_2-CH_2-Y$ . Рабочая частота 60 МГц.

$a$  — 2-диметиламиноэтилацетат  $(CH_3)_2NCH_2CH_2COOCH_3$ ;  $b$  —  $\beta$ -аланин  $ND_2CH_2CH_2COOD$ ;  $c$  — 2-хлорэтанол  $ClCH_2CH_2OH$ ;  $d$  — 2-феноксиэтанол  $C_6H_5OCH_2CH_2OH$



Р и с. 38 1,3-Дихлорпропан в  $\text{CDCl}_3$  (60 МГц). Спиновая система  $\text{XX}' \text{AA}' \text{XX}'$

спектрах при переходе  $AA'XX' \rightarrow AA'BB'$  (т. е.  $\Delta\nu/J$  уменьшается) в соединениях типа  $ZCH_2CH_2Y$ . При сближении сигналов поглощения интенсивность внутренних пиков увеличивается, происходит дополнительное расщепление, а некоторые из внешних сигналов уменьшаются до уровня шумов на базовой линии. Отнесение к определенному типу спиновой системы проводится при общем рассмотрении симметрии. В предельном случае две метиленовые группы становятся эквивалентными по химическому сдвигу, что приводит к синглетному сигналу  $A_4$ .

Хотя 1,3-дихлорпропан правильно описывается как система  $XX'AA'XX'$ , он также имеет псевдопростой спектр (рис. 38), который похож на спектр спиновой системы  $A_2X_4$  (триплет и кватртет). Условия, приводящие к этим типам псевдопростых спектров, обсуждаются в работе [11ж].

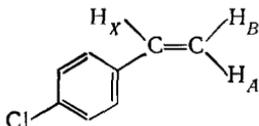
### Системы $AMX$ , $ABX$ и $ABC$ с тремя константами взаимодействия

Спектр метилового эфира 2-фуранкарбоновой кислоты (см. гл. 6, соединение 4) является системой  $AMX$  почти первого порядка с тремя константами взаимодействия. Каждый протон представляется парой дублетов.

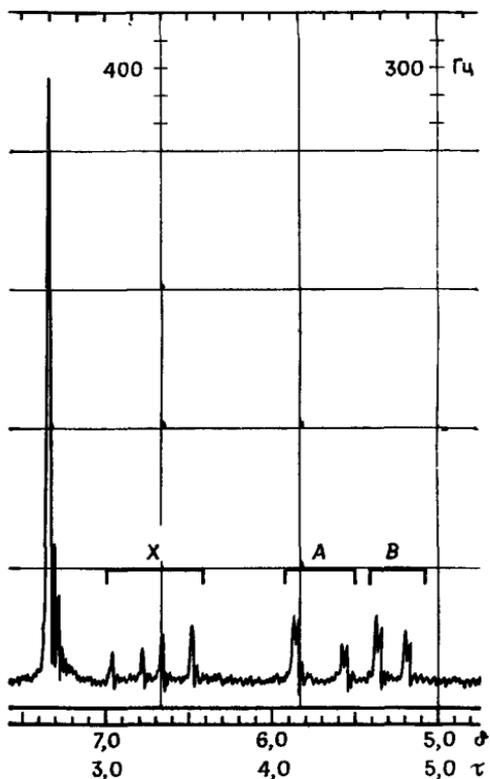
Хотя спиновые системы  $ABX$  с тремя константами не подчиняются правилам первого порядка, их часто можно распознать при наличии не очень сильных искажений. Степень искажения зависит от отношения  $\Delta\nu/J$  протонов  $A$  и  $B$ . Винильная структура дает систему  $ABX$  или  $ABC$ , что зависит от природы заместителя  $Y$ , который определяет положения сдвигов протонов:



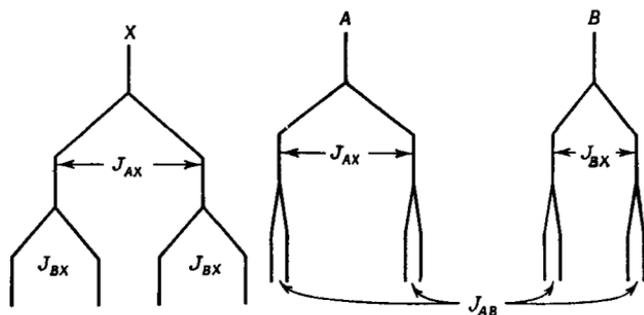
В *n*-хлорстироле (рис. 39) наблюдается спектр  $ABX$ , который можно легко связать со спиновой системой  $AMX$ . Приведенные ниже рассуждения полезны, хотя не точны.



Протоны  $A$  и  $B$  не являются химически эквивалентными. Протон  $A$  ( $\delta \sim 5,70$ ,  $\tau 4,30$ ) дезэкранирован примерно на 25 Гц по сравнению с протоном  $B$  из-за его относительной близости к кольцу [4]. Протон  $X$  ( $\delta \sim 6,70$ ,  $\tau 3,30$ ) сильно дезэкранирован кольцом, и его сигнал расщепляется протонами  $A$  ( $J \sim 18$  Гц) и  $B$  ( $J \sim 11$  Гц). Сигнал протона  $A$  расщепляется протонами  $X$  ( $J \sim$

Рис. 39. *n*-Хлорстирол (60 МГц).

$\sim 18$  Гц) и *B* ( $J \sim 2$  Гц), а сигнал протона *B* — протонами *X* ( $J \sim 11$  Гц) и *A* ( $J \sim 2$  Гц).

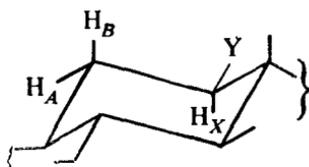


Константы взаимодействия для винильных систем характерны: *транс*-взаимодействие больше, чем *цис*-, а геминальные взаимодействия малы.

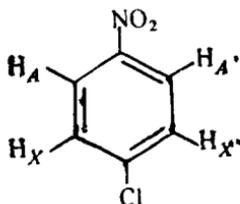
Предшествующий анализ недостаточно строг. Расщепление сигнала протона  $X$  не соответствует строго величинам  $J_{BX}$  и  $J_{AX}$ , хотя это и хорошее приближение, когда для протонов  $AB$   $\Delta\nu > 10$ . Из расщепления  $X$  можно точно определить только расстояние между внешними пиками, которое равно  $J_{AX} + J_{BX}$ . Очевидны отклонения в интенсивностях пиков в системе  $AMX$ . Систему сигналов из двух близко расположенных пар нельзя смешивать с кваттетом, возникающим при расщеплении тремя эквивалентными протонами.

При сближении химических сдвигов протонов  $A$  и  $B$  до такой степени, что  $\Delta\nu \ll 10$ , отличия от спектра первого порядка усиливаются — сигналы  $A$  и  $B$  перекрываются, а средние пики  $X$  сливаются. В предельном случае, когда  $\nu_A = \nu_B$  и  $J_{AX} = J_{BX}$ , а протоны  $A$  и  $B$  магнитно-эквивалентны, возникает простой спектр  $A_2X$  и протон  $X$  дает поглощение в виде триплета. Заметим, что очень похожий спектр будет наблюдаться, если пара протонов  $A$  эквивалентна химически, но не магнитно, т. е. имеется система  $AA'X$ . При смещении сигнала протона  $X$  к линиям протонов  $A$  и  $B$  спектр вырождается в очень сложную систему  $ABC$ .

Экваториальный и аксиальный протоны, связанные с одним атомом углерода конденсированного шестичленного кольца, могут образовать часть  $AB$  системы  $ABX$  или  $ABC$  в зависимости от природы заместителя  $Y$  на соседнем атоме углерода. Обычно  $H_A$  (экваториальный) дезэранирован по отношению к  $H_B$  (аксиальному) на величину 0,1—0,7 м. д. (разд. III),  $J_{AB}$  находится в пределах 12—15 Гц,  $J_{BX}$  (акс.-акс.) — около 5—10 Гц и  $J_{AX}$  (экв.-экв.) — около 2—3 Гц (разд. X).



В *n*-хлорнитробензоле



протоны, находящиеся в *орто*-положении к нитрогруппе ( $H_A$  и  $H_{A'}$ ), имеют эквивалентные химические сдвиги относительно

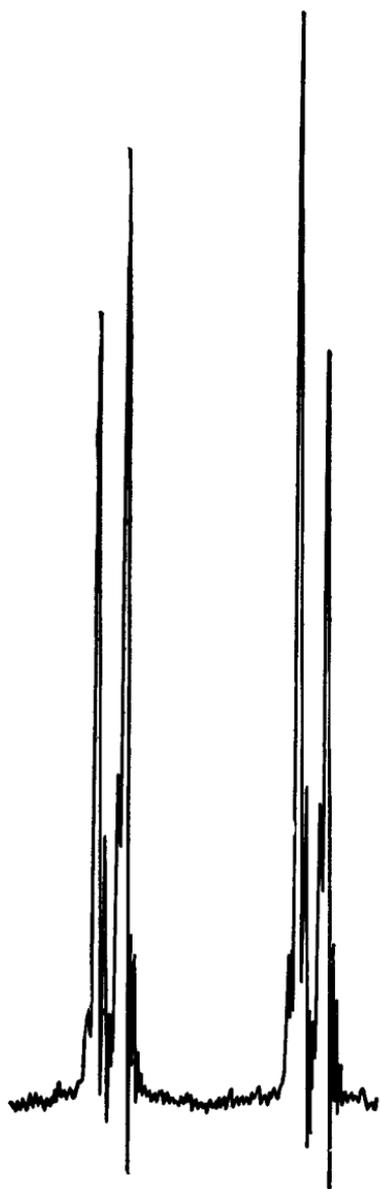


Рис. 40. *p*-Хлорнитробензол в  $\text{CCl}_4$  (100 МГц).

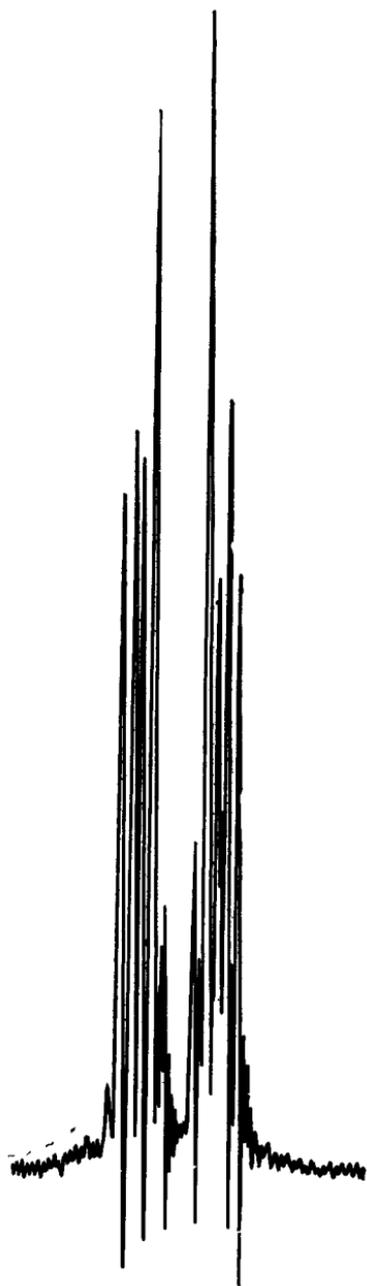
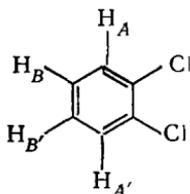


Рис. 41. *o*-Дихлорбензол в  $\text{CCl}_4$  (100 МГц).

друг друга. То же самое можно сказать и о протонах в *орто*-положении по отношению к хлору ( $H_X$  и  $H_{X'}$ ). Значения  $J_{AX}$  и  $J_{A'X'}$  равны и составляют приблизительно 7—10 Гц, а значения  $J_{AX'}$  и  $J_{A'X}$  хотя и одинаковы, но гораздо меньше ( $\sim 0$ —1 Гц). Поскольку  $H_A$  и  $H_{A'}$  взаимодействуют по-разному с другим конкретным протоном, они магнитно-неэквивалентны, и правила первого порядка к ним не применимы (аналогично  $H_X$  магнитно-неэквивалентен  $H_{X'}$ ). Фактически при расчетах принимается, что  $H_A$  и  $H_{A'}$ ,  $H_X$  и  $H_{X'}$  также взаимодействуют ( $J \sim 3$  Гц). Эта система описывается как  $AA'XX'$ , и спектр действительно очень сложен. Тем не менее система легко распознается вследствие ее симметрии и кажущейся простоты; при обычном разрешении она напоминает спектр системы  $AB$  в виде двух искаженных дублетов (более тщательное рассмотрение позволяет обнаружить дополнительное расщепление, рис. 40). По мере того как *пара*-заместители сближаются друг с другом (по своим экранирующим свойствам), система превращается в  $AA'BB'$ ; даже если сигналы перекрываются, то это поглощение похоже на систему  $AB$ .

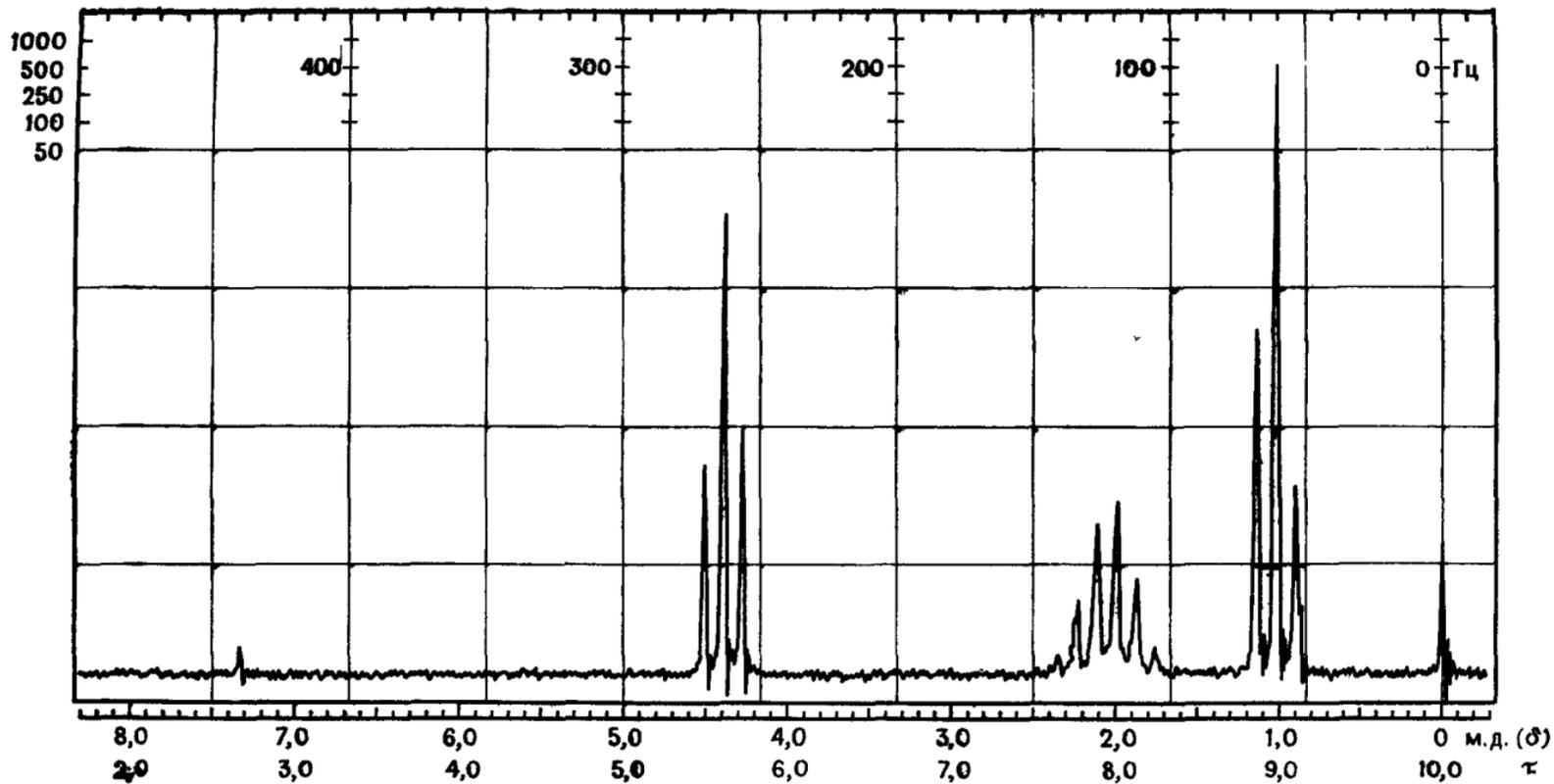
Ароматические протоны симметричных *орто*-дизамещенных бензолов также дают спектр типа  $AA'BB'$ , например *о*-дихлорбензол (рис. 41):



### VIII. ВИРТУАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ПСЕВДОПРОСТЫЕ СПЕКТРЫ

Спектр 1-нитропропана при рабочей частоте 60 МГц (рис. 42), представляющий систему  $A_3MM'XX'$ , состоит из триплетов в сильном и слабом полях и несколько уширенного секстета между ними. Такой спектр приближенно можно рассматривать как состоящий из отдельных частей  $A_3M$  и  $M_2X_2$  с  $J_{AM} \simeq J_{MX}$ .

Почему для 1-нитропропана можно использовать такой упрощенный анализ, а когда предсказывается триплет для метильной группы (рис. 43, а) в гептанале (часть  $A_3B_2$  спиновой системы) или дублет для метильной группы (рис. 43, б) в  $\beta$ -метилглутаровой кислоте  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COOH}$  (часть  $A_2B$  спиновой системы), возникают затруднения?



Р и с. 42. 1-Нитропропан в  $\text{CDCl}_3$  (60 МГц). Спиновая система  $A_3MM'XX'$ .

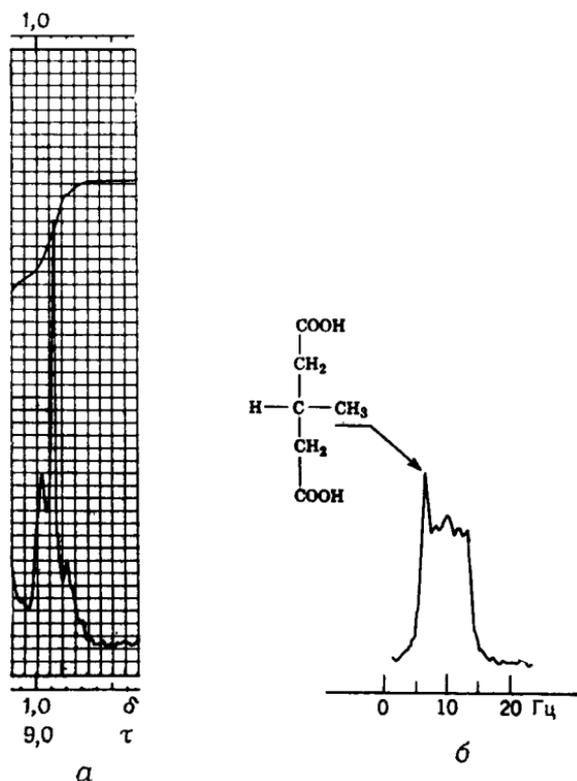


Рис. 43. *a* — метильная группа гептанола (60 МГц); *б* — метильная группа  $\beta$ -метилглутаровой кислоты (60 МГц), спектр растянут.

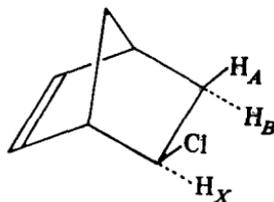
Ответ заключается в том, что в 1-нитропропане протоны взаимодействуют слабо, а в последних двух соединениях — сильно. Или, другими словами, спины метильных протонов в 1-нитропропане подвергаются воздействию только (или почти только) соседних метиленовых протонов. Но в гептаноле на спины метильного протона воздействуют все имеющиеся метиленовые группы, которые обладают практически одинаковым химическим сдвигом, т. е. для четырех метиленовых протонов  $\Delta\nu/J$  почти равно нулю, и они рассматриваются как сильно взаимодействующие. Аналогичное положение существует в  $\beta$ -метилглутаровой кислоте, в которой метиленовые группы сильно связаны с метиновой (система  $A_3BC_2D_2$ ). Для преодоления трудностей, возникающих при попытке разделить систему сильно взаимодействующих протонов на части, привлекается концепция виртуального взаимодействия. Константа взаимодействия метильной группы с метиленовой в гептаноле или с метиновой в  $\beta$ -метилглутаровой

кислоте может не приниматься во внимание или приравняться к нулю. Даже при таком допущении метильная группа должна рассматриваться как «виртуально связанная» с этими исключенными из взаимодействия метиленовой и метиновой группами.

Концепция виртуального взаимодействия удобна, но необходима только в тех случаях, когда нельзя выделить часть сильно взаимодействующей спиновой системы в отдельное целое и когда к этой части пытаются применить правила первого порядка.

При интерпретации ЯМР-спектров химик-органик сначала должен найти поглощение «первого порядка», а затем сигналы, которые могут быть приняты за его искажения. Обычно органик не очень интересуется точными решениями многоспиновых систем и нередко интерпретирует спектры с точки зрения частей спиновых систем. Вышеприведенные рассуждения должны помочь в определении границ этого удобного, хотя и не строгого, подхода к интерпретации ЯМР-спектров.

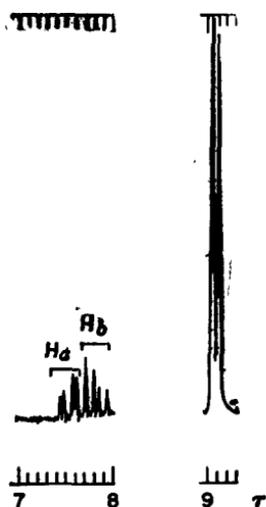
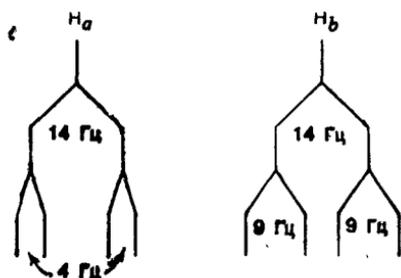
Метиновый протон ( $X$ ) экзо-норборнилхлорида дает «псевдопростое поглощение» [4]:



По причине, которая будет обсуждена в разд. X (корреляция Карплуса), только протоны  $A$  и  $B$  проявляют значительное взаимодействие с  $X$ , для которого система  $ABX$  ожидается в виде дублета дублетов (из-за большой величины  $J_{BX}$  и относительно малой  $J_{AX}$ ). Этого не наблюдается в  $CCl_4$  (рис. 22, б), но «псевдопростой триплет» возникает из-за малости  $\Delta\nu/J$  для пары  $AB$  [расстояние между компонентами «триплета» равно  $1/2 (J_{AX} + J_{BX})$ ] [4, 113]. Обнаружив триплет, нельзя делать поспешного заключения о том, что имеется система  $A_2X$ . Если возникла такая трудность, то нужно изменить растворитель, чтобы получить больше информации о константе спин-спинового взаимодействия ( $CDCl_3$ ,  $C_6D_6$  и пиридин- $d_5$ ) [4].

## IX. ВЛИЯНИЕ АСИММЕТРИЧНОГО ЦЕНТРА

Как объяснялось в разд. VII, вблизи асимметричного центра протоны метиленовой группы имеют не эквивалентный химический сдвиг. Они взаимодействуют как друг с другом, так и с виндциальным протоном, причем различным путем. Даже если

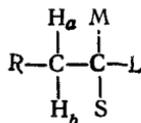


Р и с. 44. 5-Метиленовые и метильные протоны 2-метил-6-метиленоктен-7-ола-4 (100 МГц).



Р и с. 45. α-Аминояктарная кислота в D<sub>2</sub>O (60 МГц).

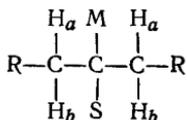
предположить быстрое вращение вокруг простой связи C—C, то метиленовые протоны соединения



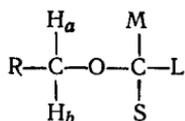
могут быть вида *AB*, т. е. они диастереотропны, так как их нельзя перевести друг в друга посредством операции симметрии (разд. VII).

Однако неэквивалентность в значительной степени может быть обусловлена неодинаковыми концентрациями поворотных

изомеров даже при быстром вращении. В дальнейшем спектр может быть усложнен из-за медленного вращения, вызванного низкой температурой или массивными заместителями. Неэквивалентность метиленовых протонов в соединении



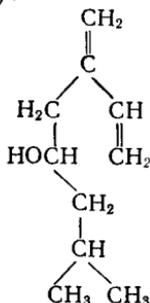
сохраняется, даже если средний атом углерода не является асимметричным центром. Метиленовая группа может проявлять неэквивалентность, будучи удаленной от асимметричного центра. В качестве примера можно указать на соединение



Для асимметричного центра не обязательно наличие атома углерода. Это известно для метиленовых протонов в четвертичных аммониевых солях, сульфитах, сульфоксидах, комплексах диэтилсульфидборана и тиофосфонатах [26].

Часто наблюдается неэквивалентность химического сдвига метильных групп изопропильного фрагмента вблизи асимметричного центра. Влияние в этом случае передается на такое большое расстояние, как семь связей между асимметричным центром и метильными протонами [266].

Отдельный асимметричный центр в терпеновом спирте [27] вызывает неэквивалентность протонов смежных метиленовых и метильных групп (рис. 44):

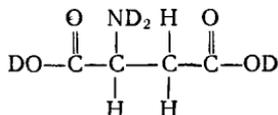


2-Метил-6-метиленоктен-7-ол-4

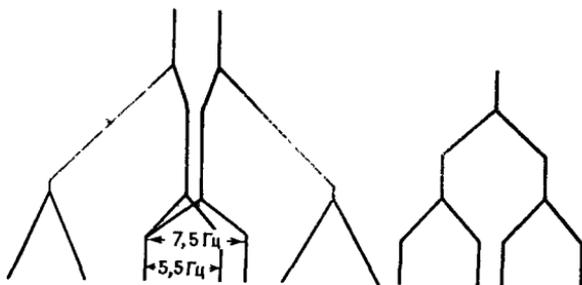
Химические сдвиги метильных групп равны  $\delta$  0,92,  $\tau$  9,08 и  $\delta$  0,90,  $\tau$  9,10. Каждый сигнал расщепляется на вицинальном протоне C—H, приводя к двум перекрывающимся дублетам ( $J = 7$  Гц). Неэквивалентные протоны группы  $\text{CH}_2$  ( $a$  и  $b$ ), расположенной

между фрагментами  $\text{CH}_2=\text{C}$  и  $\text{CHOH}$ , поглощают соответственно при  $\delta$  2,47,  $\tau$  7,53 и  $\delta$  2,18,  $\tau$  7,82. Сигнал каждого геминального протона расщепляется другим протоном с константой спин-спинового взаимодействия  $J_{\text{гем}} = 14$  Гц, а соседним вицинальным — с  $J_{\text{виц}} = 9$  и 4 Гц. Другие метиленовые протоны также неэквивалентны; дополнительное расщепление на соседнем метиновом протоне приводит к частично разрешенному мультиплету.

Метиленовые протоны в  $\alpha$ -аминоянтарной кислоте (рис. 45), растворенной в  $\text{D}_2\text{O}$ , неэквивалентны, и различие в сдвиге между ними мало по сравнению с константой геминального взаимодействия. Спиновая система  $AB$  для геминального взаимодействия

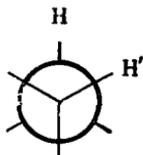


совершенно искажена: внутренние пики интенсивные, внешние — слабые. Сигнал каждого метиленового протона, кроме того, расщепляется вицинальным протоном с константами взаимодействия соответственно 7,5 и 5,5 Гц. Два пика совпадают, крайние теряются в шумах базовой линии и в конечном счете в спектре остаются три пика. Спектр поглощения метинового протона состоит из двух пар пиков:



#### х. ВИЦИНАЛЬНОЕ И ГЕМИНАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЖЕСТКИХ СИСТЕМАХ

Взаимодействие протонов, связанных с вицинальными атомами углерода в жестких системах, зависит главным образом от двугранного угла  $\varphi$  между плоскостями  $\text{H}-\text{C}-\text{C}'$  и  $\text{C}-\text{C}'-\text{H}'$ :



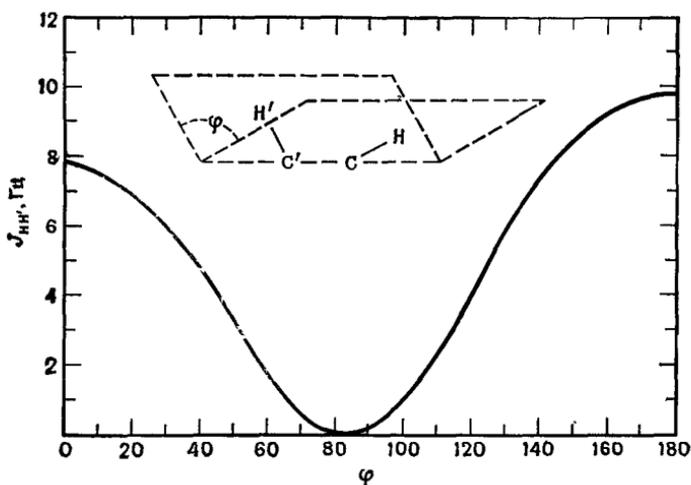


Рис. 46 Корреляция Карплуса между двугранным углом и константой взаимодействия для вицинальных протонов.

Наглядно этот угол можно представить, если посмотреть вдоль связи между вицинальными атомами углерода на перспективной схеме рис. 46, на котором изображена вычисленная зависимость между двугранным углом и константой вицинального взаимодействия [28]. Карплус отмечал [29], что его вычисления являются приближенными и не учитывают таких факторов, как электроотрицательные заместители, углы между связями  $\theta$  ( $\angle \text{H}-\text{C}-\text{C}'$  и  $\angle \text{C}-\text{C}-\text{H}'$ ) и длины связей. Вычисление двугранных углов на основании измеренных констант взаимодействия можно проводить только путем сравнения с родственными соединениями. Такая корреляция очень полезна в циклопентанах, циклогексанах, углеводородах и мостиковых полициклических системах. В циклопентанах наблюдаемые константы спин-спинового взаимодействия для вицинальных протонов в *цис*-положении имеют величину порядка 8 Гц, а для вицинальных протонов в *транс*-положении — около 0 Гц соответственно для углов вблизи 0 и 90° (рис. 46). В замещенных или конденсированных циклогексанах получены следующие соотношения:

	$J$ (выч.), Гц	$J$ (набл.), Гц
акс.-акс.	9	8—14 (обычно 8—10)
акс.-экв	1,8	1—7 (обычно 2—3)
экв.-экв	1,8	1—7 (обычно 2—3)

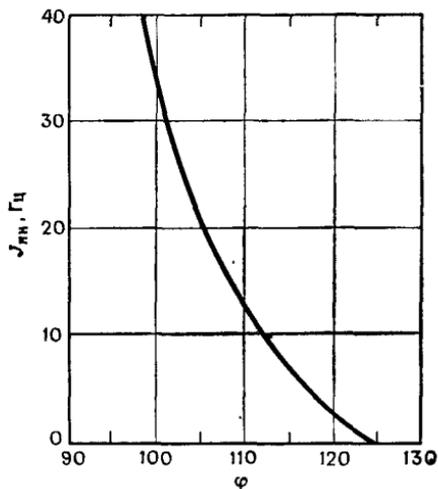


Рис. 47. Корреляция Карплуса для геминальных протонов. Зависимость  $J_{HH}$  для групп  $\text{CH}_2$  от угла  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ .

Видоизмененное уравнение Карплуса [30] можно применить к вицинальному взаимодействию в олефинах. Подтвердилось предсказание большей величины для *транс*-взаимодействия ( $\varphi = 180^\circ$ ), чем для *цис*-взаимодействия ( $\varphi = 0$ ). Последнее в ненасыщенных соединениях уменьшается с уменьшением размера цикла (угол  $\theta$  между связями увеличивается) в следующей последовательности:  $J = 8,8 - 10,5$  для циклогексенов,  $J = 5,1 - 7,0$  для циклопентенов,  $J = 2,5 - 4,0$  для циклобутенов и  $J = 0,5 - 2,0$  для циклопропенов [31].

На рис. 47 показана вычисленная зависимость [32] между углом геминальных протонов  $\text{H}-\text{C}-\text{H}$  и  $J_{HH}$ . Эта взаимосвязь довольно чувствительна к другим влияниям и должна использоваться с известной осторожностью. Однако она полезна для характеристики метиленовых групп в конденсированном циклогексановом кольце (угол между связями  $\text{C}-\text{H}$  приблизительно тетраэдрический,  $J \sim 12-18$ ), метиленовых групп в циклопропановом кольце ( $J \sim 5$ ) или концевой метиленовой группы ( $J \sim 0-3$ ). Константы геминального взаимодействия в действительности являются отрицательными числами, но этим можно пренебречь, кроме тех случаев, когда они используются для расчетов.

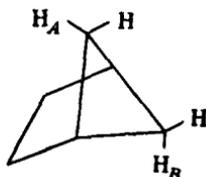
Ввиду того что на константы взаимодействия влияют многие факторы, а не только угол между связями, не удивительно, что существуют как случаи, когда корреляции Карплуса полезны, так и случаи, когда их нельзя применять [4]. Прямой «расчет» угла из величины  $J$  — очень рискованное дело. Применение этих зависимостей к структурным определениям возможно при условии, что геометрия молекулы допускает экстремальные — низкие

и высокие — ожидаемые значения  $J$  и что для данной системы известны структуры, для которых двугранные углы равны 0 и 90° или 90 и 180°. Ограничения корреляций Карплуса более детально рассмотрены Джекманом и Стернхеллом [4].

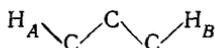
## XI. ДАЛЬНЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В олефинах, ацетиленгах, ароматических, гетероароматических соединениях и напряженных циклах (малых или мостиковых) протон-протонное взаимодействие может проявляться более чем через три связи. Константы аллильного ( $\text{H}-\text{C}=\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ) взаимодействия имеют величины от 0 до 3 Гц. Константы гомоаллильного ( $\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}$ ) взаимодействия обычно пренебрежимо малы, но могут достигать величины 1,6 Гц. Взаимодействие через сопряженные полиацетиленовые цепи может передаваться на такое значительное расстояние, как девять связей. *Мета*-константа спин-спинового взаимодействия в бензольном кольце изменяется от 1 до 3 Гц, а *пара*-константа — от 0 до 1 Гц. В пятичленных ароматических гетероциклах константы взаимодействия между протонами в 2- и 4-положениях равны 0—2 Гц.

В бицикло[2,1,1]гексановой системе



$J_{AB}$  имеет величину около 7 Гц. Такая необычно высокая величина константы дальнего спин-спинового взаимодействия относится к «W-конформации» [4] четырех  $\sigma$ -связей между H<sub>A</sub> и H<sub>B</sub>:



## XII. ПОДАВЛЕНИЕ СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

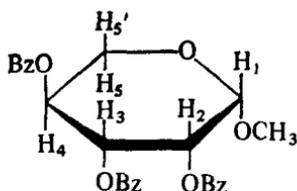
Подавление\*) спин-спинового взаимодействия (двойное облучение или двойной резонанс) является мощным методом, используемым для упрощения спектра, измерения относительных положений протонов в молекуле или определения скрытого поглощения.

Подавление спин-спинового взаимодействия состоит в облучении ядер сильным радиочастотным сигналом с частотой, равной

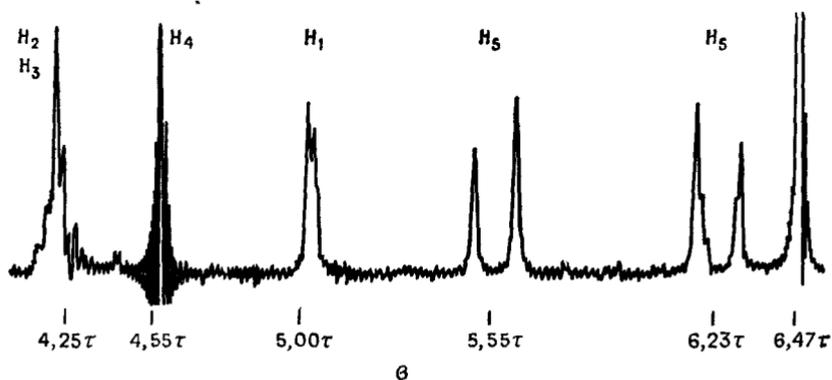
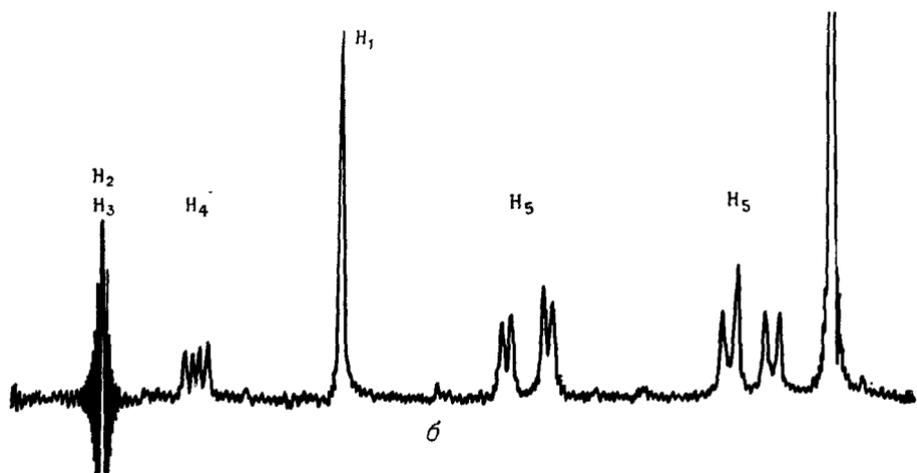
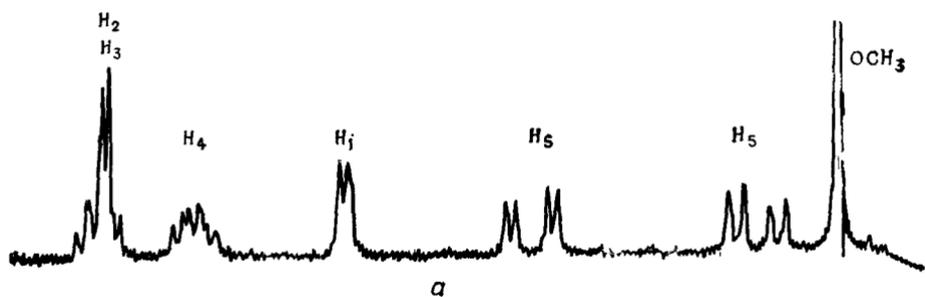
\*) Иногда используется термин «развязка по спине». — *Прим. перев.*

резонансной. Одновременно производится регистрация спектров ЯМР других ядер для выяснения, на какие из них влияет подавление спин-спинового взаимодействия с облучаемым ядром. Ранние эксперименты по подавлению спин-спинового взаимодействия были ограничены облучением таких ядер, как  $^{14}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  или  $^{19}\text{F}$ , сигналы которых очень сильно отличаются от резонансной частоты протона. Например, использовалось подавление поглощения протона NH пиррола или амида, которое может проявляться только в виде слабого уширенного сигнала. Ранее было показано (разд. V), что это происходит в результате частичного подавления электрическим квадрупольным моментом азота. Облучение ядра N его резонансной частотой приводит к полному подавлению спин-спинового взаимодействия и появлению резкого пика для протона (или пиков, если протон NH взаимодействует с вицинальными протонами). Так, облучение атома азота в соли амина превращает широкий сигнал  $^+\text{NH}$  в узкий сигнал, мультиплетность которого зависит от числа  $\alpha$ -протонов.

Взаимодействие протонов может быть подавлено при условии, что сигналы отличаются более чем на 20 Гц при рабочей частоте 100 МГц. Полезность подавления спин-спинового взаимодействия протонов показана на примере участка спектра метил-2,3,4-три-О-бензоил- $\beta$ -L-ликсопиранозида [33] (рис. 48):



Интегрирование спектра (не показано) на рис. 48, а дает следующие отношения интенсивностей в направлении от сильных полей к слабым: 3:1:1:1:1:2. Узкий сигнал с  $\delta$  3,53,  $\tau$  6,47 принадлежит группе  $\text{OCH}_3$ . Подавление мультиплета двух протонов с  $\delta$  5,75,  $\tau$  4,25 превращает мультиплет с  $\delta$  5,45,  $\tau$  4,55 в квинтет, а дублет с  $\delta$  5,00,  $\tau$  5,00 в узкий синглет (рис. 48, б). Подавление мультиплета с  $\delta$  5,45,  $\tau$  4,55 частично ослабляет мультиплет с  $\delta$  5,75,  $\tau$  4,25 и приводит к слиянию двух пар дублетов в сильном поле ( $\delta$  4,45,  $\tau$  5,55 и  $\delta$  3,77,  $\tau$  6,23) в два дублета (рис. 48, в). Сигнал протонов  $\text{H}_5$  должен проявляться в сильном поле, поскольку они дезэкранированы только одним эфирным кислородом, в то время как  $\text{H}_1$  дезэкранирован двумя эфирными кислородами, а  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_3$  и  $\text{H}_4$  — бензоильными группами. Два протона  $\text{H}_5$  являются частью АМ системы АМХ; протон  $\text{H}_4$  представляет часть X (с дополнительным расщеплением). Пара дублетов с  $\delta$  4,45,  $\tau$  5,55 порождена протоном  $\text{H}_5'$ , присоединен-



Р и с. 48. *a*—часть спектра метил-2,3,4-три-О-бензоил-β-Л-ликсопиранозида (100 МГц. CDCl<sub>3</sub>); *б*—подавлены сигналы H<sub>2</sub> и H<sub>3</sub>; *в*—подавлены сигналы H<sub>4</sub>. Заметим, что имеется два протона H<sub>5</sub>

ным к  $C_5$  и сильно дезэкранированным бензоильной группой при  $C_4$ , а другая пара дублетов с  $\delta$  3,77,  $\tau$  6,23 обусловлена поглощением второго протона  $H_5$ . Дальнейшим подтверждением такого отнесения сигналов является превращение каждой пары дублетов в дублеты с типично большой константой геминального взаимодействия ( $J = 12,5$  Гц) при облучении мультиплета с  $\delta$  5,45,  $\tau$  4,55, который должен принадлежать поглощению протона  $H_4$  (т. е. уже расщепленному сигналу протона X). Мультиплет с  $\delta$  5,75,  $\tau$  4,25 обусловлен протонами  $H_2$  и  $H_3$ , поскольку облучение на этой частоте разрушает мультиплет, который приписывается  $H_4$ , и дублет с  $\delta$  5,00,  $\tau$  5,00, который возникает в результате поглощения  $H_1$ .

Кроме полного подавления имеются еще четыре типа частичного подавления спин-спинового взаимодействия. Эти типы перечислены в порядке уменьшения энергии подавляющей частоты:

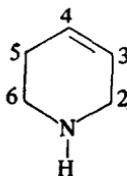
Обозначение	Влияние на спектры
1. Полное подавление спин-спинового взаимодействия	Полное слияние мультиплетов
2. Селективное подавление спин-спинового взаимодействия	Частичное разрушение мультиплетов
3. Спин-тиклинг <sup>а</sup>	Расщепление линий в мультиплеты
4. Ядерный эффект Оверхаузера (NOE) <sup>б</sup>	Изменение интегральной интенсивности сигнала
5. Межъядерный двойной резонанс (INDOR) <sup>в</sup>	Изменение сигнала более чувствительного ядра во время облучения менее чувствительного ядра

<sup>а</sup> От английского *tickling* — щекотать. — *Прим. перев.*

<sup>б</sup> От английского *Nuclear Overhauser Effect*. — *Прим. перев.*

<sup>в</sup> От английского *Internuclear Double Resonance* Иногда используется термин «двойной гетероядерный резонанс». — *Прим. перев.*

В противоположность селективному полному подавлению спин-спинового взаимодействия иллюстрируется анализом спиновой системы в следующем тетрагидропиридине [4]:



Мультиплетность сигнала, возникающего при поглощении протонов в положении 2, исследована во время облучения системы радиочастотами, соответствующими положениям сигналов других протонов. Облучение (двойной резонанс) в области поглощения протонов 3 и 4 приводит только к частичному слиянию сиг-

налов протона 2 (превращение в триплет); можно предположить, что оставшаяся мультиплетность возникает из-за взаимодействия  $J_{25}$ . Это подтверждается экспериментом по тройному резонансу, в котором проводится одновременное облучение частотами, соответствующими как группам протонов 3—4, так и 5, в результате чего сигналы протона 2 сливаются в синглет.

Спин-тиклинг требует облучения ядра энергией с гораздо меньшей интенсивностью чем это необходимо для полного или селективного подавления спин-спинового взаимодействия. Эффект заключается в том, чтобы увеличить число линий поглощения. Главное преимущество состоит в возможности исследования ядер, имеющих меньшее различие в химическом сдвиге, чем это требуется для полного подавления. К тому же при такой методике спектр в целом искажается в меньшей степени. Но, поскольку эксперимент предъявляет гораздо более высокие требования к настройке параметров прибора и стабильности облучающей частоты, этот метод менее распространен [11д].

Если используется облучение с еще меньшей интенсивностью, чем в спин-тиклинге, то в спектре некоторых особо расположенных ядер возникает явление, известное как ядерный эффект Оверхаузера (NOE). Слабое излучение нарушает больцмановское распределение энергетических уровней облучаемого ядра. В случае когда ядра связаны диполь-дипольным взаимодействием (взаимодействие через пространство, а не через связывающие электроны), больцмановское распределение связанных ядер также искажается, что вызывает изменение интенсивности линии резонанса этого ядра. Такая методика полезна благодаря тому, что диполь-дипольное взаимодействие изменяется обратно пропорционально кубу расстояния между ядрами. Так, если изменение площади поглощения взаимодействующих ядер измерено точно, то можно определить расстояние между ядрами. Методика ограничена теми случаями, когда между ядрами находится ряд связей, но пространственно они близки. В настоящее время эффект Оверхаузера не нашел широкого применения при определении структуры из-за высоких технических требований [11д].

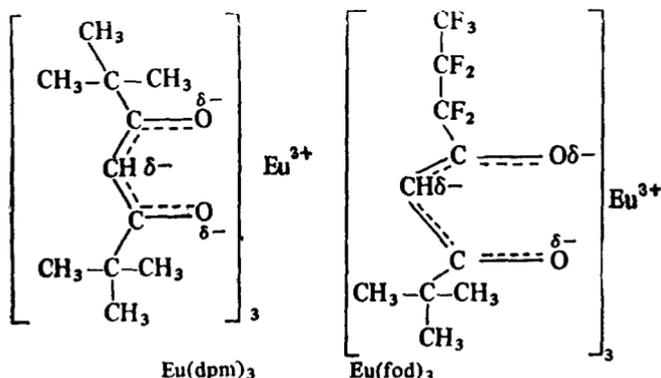
Метод межъядерного двойного резонанса (INDOR) связан с другими методами двойного резонанса. Он используется при исследовании взаимодействия между двумя ядрами с сильно различающимися относительными чувствительностями (интенсивностями линий в спектре). Например,  $^1\text{H}$  и  $^{15}\text{N}$  (гетероядра) отличаются по чувствительности в 100 раз, и часто очень трудно получить спектр менее чувствительного ядра. Но если ядра взаимодействуют, то спектр менее чувствительного гетероядра может быть получен косвенным путем. Это достигается измерением интенсивности сигнала в спектре высокочувствительного ядра, в то время как гетероядро с низкой чувствительностью облучается

узкой полосой частот. Облучение частотой, соответствующей сигналу ядра с низкой чувствительностью, приводит к пропорциональному уменьшению интенсивности сигнала ядра с высокой чувствительностью. Графическая зависимость этих изменений от частоты развертки в герцах воссоздает изображение слабого спектра. Техника трудна, занимает много времени и не всегда приводит к простым спектрам. Однако из-за возрастающего интереса к спектрам ЯМР иных ядер, чем протоны, эта методика, вероятно, будет в дальнейшем использоваться чаще [11д].

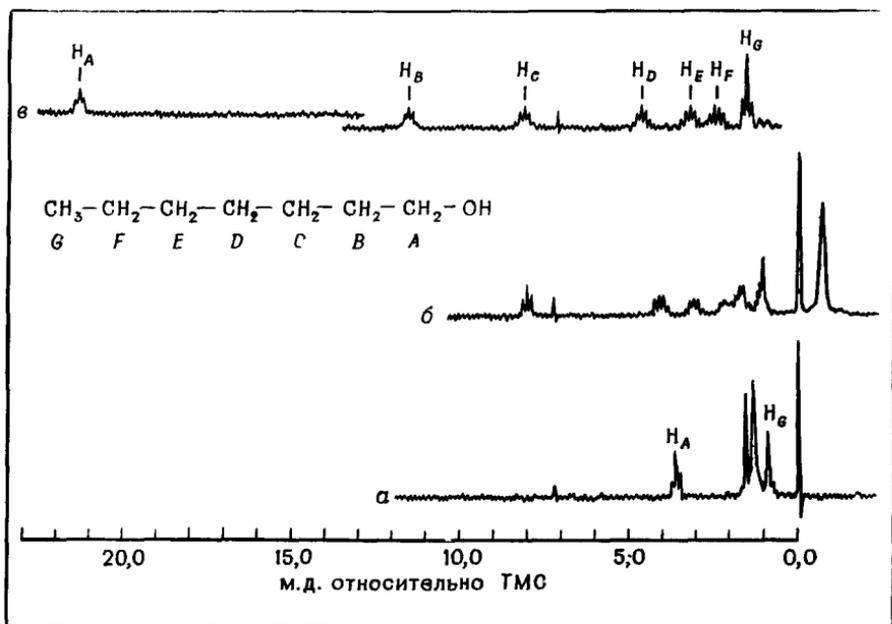
### ХИИ. ШИФТ-РЕАГЕНТЫ

А Шифт-реагенты\*), предложенные Хинкли в 1969 г. [35], позволяют увеличить расстояние между линиями в спектре ЯМР без увеличения напряженности приложенного магнитного поля, т. е. добавка шифт-реагентов к соответствующим образцам приводит к значительному увеличению различий в химических сдвигах неэквивалентных протонов. Шифт-реагенты являются ионами редкоземельных элементов (лантаноидов), координированных с органическими лигандами. Хотя давно было известно, что некоторые ионы металлов вызывают сдвиги, это не находило применения до тех пор, пока не были получены реагенты  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  и  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ , которые могут осуществлять сдвиги без существенного уширения линий.

Обозначение наиболее распространенных шифт-реагентов  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  и  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  связано с их названиями: *трис*- (дипивало-метанато)европий и *трис*-1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-7,7-диметил-3,5-октандионатовевропий. Более точное название первого — *трис*-2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептан-4,6-дионатоевропий. Однако обозначение  $\text{Eu}(\text{thd})_3$  используется гораздо реже, чем  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ :



\*) От английского shift — сдвиг В отечественной литературе их называют также парамагнитными сдвигающими реактивами (ПСР) [51]. — *Прим. ред.*



Р и с. 49. Спектр ПМР (60 МГц) 0,40 мл раствора  $\text{CDCl}_3$ , содержащего 0,300 М *n*-гептанола с различными мольными отношениями шифт-реагентов [моль  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  на моль гептанола-1]: а—0,00, б—0,19, в—0,78. Температура 30°C [36].

Применение таких шифт-реагентов иллюстрируется рис. 49, из которого видно, как происходит упрощение спектра ЯМР гептанола-1 при добавлении  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  [36]. Обычно в спектрах таких спиртов без шифт-реагентов можно расшифровать только сигнал метиленовой группы (рис. 49, а), связанной с ОН (протон А,  $\delta$  3,8, триплет), и сигнал концевой метильной группы (искаженный тип G, триплет,  $\delta$  0,9). При добавлении шифт-реагента  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  сигналы метиленовых групп, закрытых группой ОН, сдвигаются в область слабых полей, так что для каждого метиленового звена наблюдаются отдельные сигналы (рис. 49, в). Чем ближе к функциональной группе, тем больше сдвиг при добавлении шифт-реагента (рис. 50) [36]. Однако не все зависимости, подобные приведенным на рис. 50, имеют линейный характер.

Использование шифт-реагентов в структурных исследованиях преследует две цели: упрощение спектра и отнесение сигналов протонов на основании кривых, указанных на рис. 50. Первое применение понятно и ограничено только влиянием концентрации шифт-реагента на константу спин-спинового взаимодействия

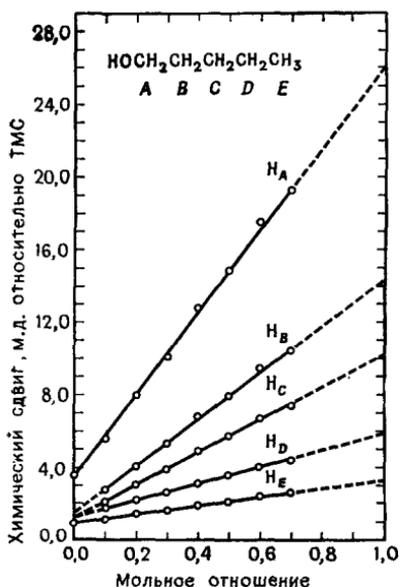


Рис. 50. Изменение химического сдвига протонов, связанных с углеродом *n*-пентанола в  $\text{CDCl}_3$  (0,40 мл 0,300 М раствора), при увеличении концентрации  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Температура  $30^\circ\text{C}$ . Прямые линии получены обработкой по методу наименьших квадратов [36].

[37]. Второе менее очевидно из-за большого числа параметров, от которых зависят наклоны этих графиков (см. ниже) [38].

При работе с данным шифт-реагентом необходимо указывать мольное отношение (так же как растворитель, концентрацию и т. д.) шифт-реагента к субстрату (см. подпись к рис. 49). Другой способ представления результатов состоит в том, что дается наклон графиков, таких, как на рис. 50: м. д. на моль шифт-реагента, отнесенный к молю субстрата. Эти графики часто имеют кривизну, и поэтому для количественной оценки влияния шифт-реагентов на протоны можно использовать метод, описанный Келси [38a].

Табл. III показывает общую связь между основностью функциональной группы субстрата и величиной сдвига при введении  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . Шифт-реагент  $\text{Eu}(\text{fod})_3$  является обычно «более сильным», так как это более сильная кислота Льюиса; дополнительное преимущество его — гораздо большая растворимость. Однако проводить такие количественные оценки, как в табл. III, необходимо с осторожностью, поскольку эти данные были собраны до того, как исследователи поняли, что характеристика шифт-реагента зависит от многих параметров, включающих чистоту [39, 40] шифт-реагента, метод обработки данных [38a] и присутствие воды. Отрицательное влияние незначительного количества воды на шифт-реагент наглядно показано на рис. 51. Вода не всегда полностью подавляет действие шифт-реагента (как на

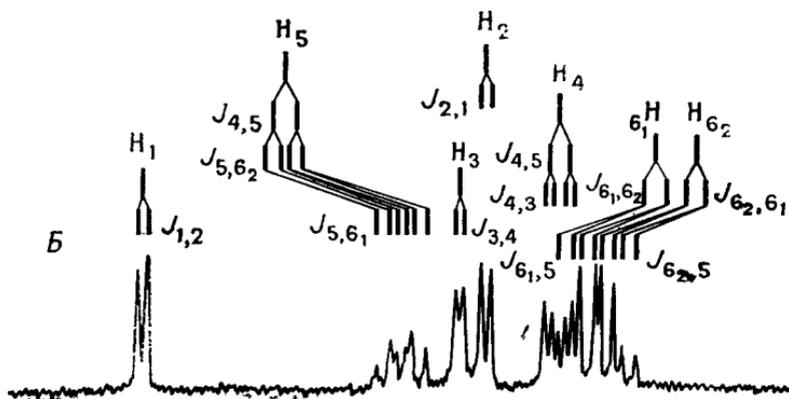
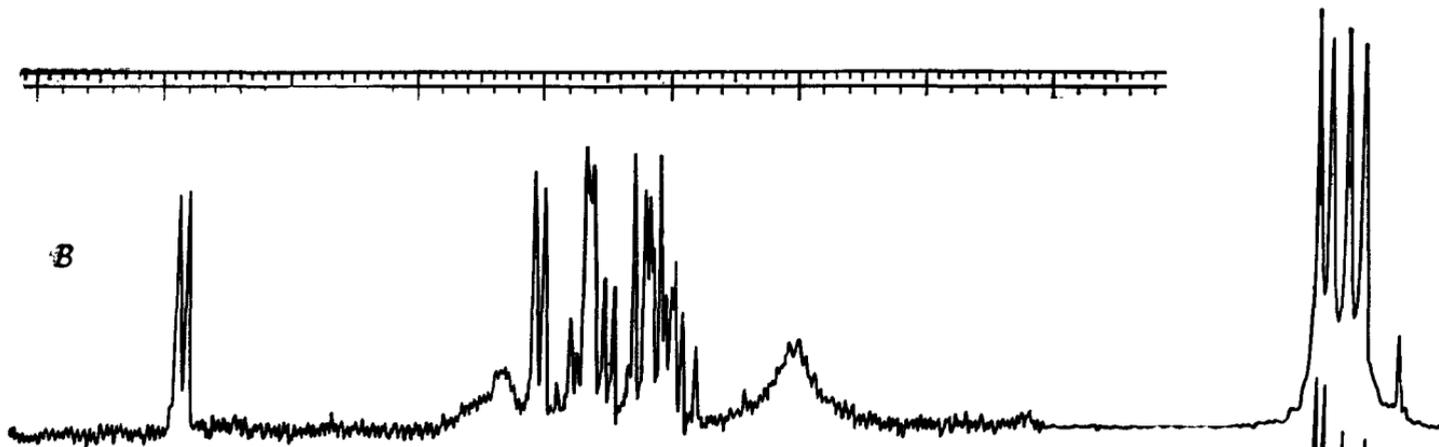
Таблица III

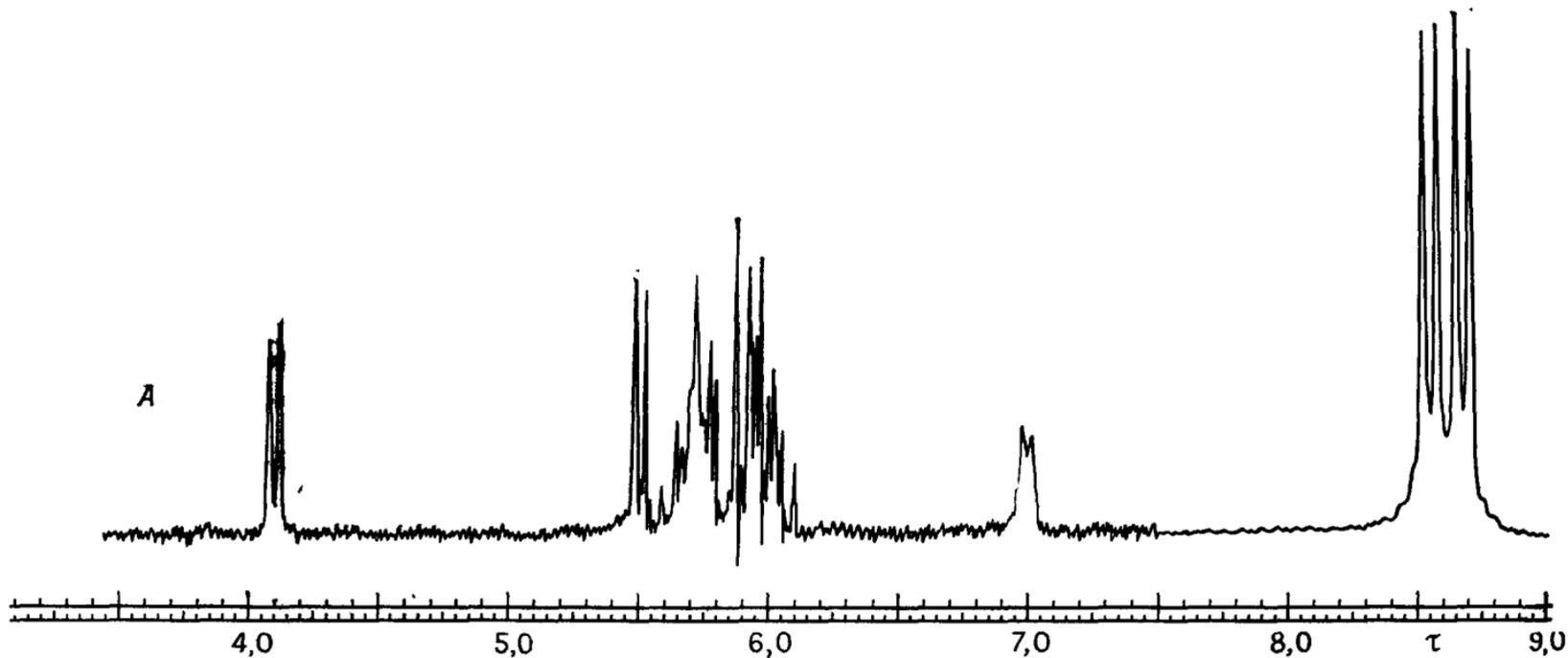
Зависимость величины наведенного сдвига от функциональной группы [38]

Функциональная группа	м. д. на моль $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ , отнесенный к молю субстрата в $\text{CCl}_4$
$\text{RCH}_2\text{NH}_2$	~150
$\text{RCH}_2\text{OH}$	~100
$\text{R}_2\text{C}=\text{N}\text{OH}$	~40
$\text{RCH}_2\text{NH}_2$	30—40
$\text{RCH}_2\text{OH}$	20—25
$\text{RHC}=\text{NOH}$	14—30
$\text{RCH}_2\text{RC}=\text{NOH}$	14—10
$\text{RCH}_2\text{COR}$	10—17
$\text{RCH}_2\text{CHO}$	11—19
$\text{RCH}_2\text{SOR}$	9—11
$\text{RCH}_2\text{—O—CH}_2\text{R}$	10(17—28 в $\text{CDCl}_3$ )
$\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$	7
$\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	6—5
$\text{RCH}_2\text{CN}$	3—7
$\text{RCH}_2\text{NO}_2$	~0
Галогениды, индолы, алкены	0
$\text{RCO}_2\text{H}$ и фенолы	Разлагают реагент

рис. 51), но обезвоженный реагент гораздо эффективнее, чем влажный или гидратированный.

Практическое применение метода определяется растворителями, в которых реагенты могут быть использованы, и поглощением протонов органических лигандов реагента в спектре ЯМР. Шифт-реагенты наиболее эффективны в «нейтральных растворителях», т. е. в таких, с которыми они не образуют сильной координационной связи. В качестве растворителя больше всего подходит четыреххлористый углерод; пригодны также бензол и дейтерохлороформ, эффективность которых по отношению к  $\text{CCl}_4$  составляет соответственно 90 и 75% [38]. Ограничения за счет растворителя частично связаны с требованием растворимости шифт-реагента только в растворителе для ЯМР; растворимость  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$  в бензоле около 100 мг/мл, а в хлорированных растворителях около 200—300 мг/мл. Эффективность анализа с





Р и с. 51 Спектр ПМР (100 МГц) 1,2:5,6-ди-О-изопропилиден- $\alpha$ -D-глюкофуранозы (0,0842 г) в  $\text{CDCl}_3$  (0,5 мл) [38].

A—обычный спектр; B—спектр после добавления *трис*-(дипivaloилметанато) европия ( $9,84 \cdot 10^{-2}$  мол. экв.); B—как и B, но в присутствии воды [0,01 мл:1,55 мол. экв. на моль  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ]. Схема отнесения первого порядка показана на спектре B

помощью шифт-реагента можно повысить при использовании низкотемпературного ЯМР. Исследуемые вещества могут быть вновь выделены при помощи тонкослойной или газофазной хроматографии. Резонанс лигандов в шифт-реагентах в присутствии субстрата проявляется в следующих характерных областях:  $\delta$  от 0,4 до 2,0 для  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ;  $\delta$  от  $-1,0$  до  $-2,0$  для  $\text{Eu}(\text{dpm})_3$ ;  $\delta$  от 3,0 до 5,0 для  $\text{Pr}(\text{dpm})_3$ . Во избежание этого применяются дейтерированные шифт-реагенты.

Многие объяснения влияния шифт-реагентов основаны на теории псевдоконтактного механизма. Зависимость величины сдвига от расстояния исследуемых протонов от функциональной группы является только приближением в уравнении псевдоконтактного сдвига. Эта приближенная зависимость нарушается, когда при координации шифт-реагента с субстратом из-за своеобразной геометрии молекулы последнего образуется не линейный комплекс, а комплекс с острым углом между протоном, функциональной группой и атомом редкоземельного элемента [38, 41]. Равновесие для шифт-реагента с субстратом устанавливается быстро, и поэтому наблюдается только отдельный ряд усредненных по времени пиков. Сдвиги в сильные поля могут быть вызваны диамагнитными шифт-реагентами, например комплексом  $\text{Pr}$  [38]. Когда в растворителе присутствуют шифт-реагенты, необходимо соблюдать осторожность при использовании величин констант спин-спинового взаимодействия (например, для определения двугранного угла), так как они зависят от шифт-реагента [37]. Шифт-реагенты можно использовать для решения специфических задач, например для определения оптической чистоты субстрата при помощи шифт-реагента с оптически активными лигандами. Превосходный обзор литературы по этому вопросу написан Кэмпбеллом [38].

#### XIV. СПЕКТРОМЕТРИЯ НА ЯДРАХ $^{13}\text{C}$

Изотоп  $^{13}\text{C}$  имеет ядерный спин  $1/2$  и дает сигнал ЯМР при частоте 10,705 МГц в поле 10 кГс. Использование  $^{13}\text{C}$  сопряжено со следующими трудностями: относительное содержание  $^{13}\text{C}$  составляет только 1,1% (по сравнению с  $^{12}\text{C}$ ), чувствительность резонанса  $^{13}\text{C}$  составляет только 1,6% чувствительности протонного резонанса, а время релаксации для  $^{13}\text{C}$  больше, чем для  $^1\text{H}$ . Эти затруднения можно преодолеть при использовании относительно больших количеств образца и импульсного фурье-преобразования (разд. II). Поскольку спиновое число для  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  одно и то же, применимы одинаковые правила для предсказания мультиплетности их поглощения. Константы взаимодействия для  $^{13}\text{C}$  —  $^1\text{H}$  велики (100–250 Гц), и поэтому интерпретация спектров  $^{13}\text{C}$  может быть затруднена из-за перекрытия

мультиплетов  $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ . Для упрощения спектра все спин-спиновые взаимодействия  $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$  обычно полностью подавляются двойным резонансом, и спектр представляет собой ряд синглетов, соответствующих каждой разновидности имеющихся атомов углерода. Для подробного ознакомления с этим вопросом можно рекомендовать учебник по спектроскопии  $^{13}\text{C}$  [42] и каталог спектров  $^{13}\text{C}$  [43], а также книгу [44], рассчитанную на химиков-органиков.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bovey F. A.*, NMR Spectrometry, Academic Press, New York, 1969.
2. *Байбл Р.*, Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса (эмпирический подход), Атомиздат, М., 1969.
3. *Бхакка Н., Уильямс Д.*, Применение ЯМР в органической химии, «Мир», М., 1966.
4. *Jackman L. M., Sternhell S.*, Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry, 2nd ed., Pergamon Press, New York, 1969.
5. *Робертс Дж.*, Ядерный магнитный резонанс. Применение в органической химии, ИЛ, М., 1961.
6. *Дайер Д. Р.*, Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений, «Химия», М., 1970.
7. *Бранд Дж., Эглинтон Г.*, Применение спектроскопии в органической химии, «Мир», М., 1967.
8. *Jackman L. M.*, Chapt. 5 in Physical Methods in Organic Chemistry, J. C. P. Schwarz, ed., Oliver and Boyd, Edinburgh, 1964.
9. *Стозерс Дж.*, Применение спектроскопии ЯМР, в книге «Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами», т. I, «Химия», М., 1967, гл. 4.
10. *Jardetzky O., Jardetzky C. D.*, Introduction to Magnetic Resonance Spectroscopy. Methods and Biochemical Applications, in Methods of Biochemical Analysis, vol. IX, D. Glick et al., eds., Interscience New York, 1962.
11. *Phillips W. D.*, High Resolution  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  Magnetic Resonance Spectra of Organic Molecules, chapt. 6, in Determination of Organic Structures by Physical Methods, vol. 2, F. C. Nachod and W. D. Phillips, eds., Academic Press, New York, 1962.
- 11а. *Bose A. K.*, Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy chapt. 5, in Interpretive Spectroscopy, S. K. Freeman, ed., Reinhold, New York, 1965.
- 11б. *Bible R. H., Jr.*, Guide to the Empirical Method: A Workbook, Plenum Press, New York, 1967.
- 11в. *Mathieson D. W., ed.*, Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Academic Press New York, 1967.
- 11г. *Pasto D. J., Johnson C R.*, Organic Structure Determination, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1969.
- 11д. *Becker E. D.*, High Resolution NMR, Academic Press, New York, 1969.
- 11е. *Керрингтон А., Мак-Лечлан Э.*, Магнитный резонанс и его применение в химии, «Мир», М., 1970.
- 11ж. *Ault A.*, J. Chem. Educ., 47, 812 (1970).
- 11з. *Meinwald J et al.*, J. Am. Chem. Soc. 89, 68 (1967).
- 11и. *Bovey F. A.*, NMR Data Tables for Organic Compounds, vol. I, Wiley-Interscience, New York, 1967.
- 11к. *Williams D. H., Fleming I.*, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 1966.

- 11л. *Ионин Б. И., Ершов Б. А.*, ЯМР-спектроскопия в органической химии, «Химия», Л., 1967.
- 11м. *Szymanski H. A., Yeltn R. E.*, NMR Band Handbook, IFI/Plenum. New York, 1968.
- 11н. JEOL High Resolution NMR Spectra, Sadtler Research Laboratories, Inc.
- 11о. *Brugel W.*, Nuclear Magnetic Resonance Spectra and Chemical Structure, vol. 1, Academic Press, New York, 1967.
12. *Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г.*, Спектры ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, ИЛ, М., 1962.
- 12а. *Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л.*, Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения, «Мир», М., 1968, т. 1, 1969, т. 2.
13. Varian Associates, High Resolution NMR Spectra Catalogue, vol. 1, 1962; vol. 2, 1963.
14. Nuclear Magnetic Resonance Spectra, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, Pa.
15. Nuclear Magnetic Resonance Spectra Data, American Petroleum Institute, Project 44, Chemical Thermodynamics Properties Center, Agricultural and Mechanical College of Texas, College Station, Texas.
16. *Howell M. G., Kende A. S., Webb J. S., eds.*, Formula Index to NMR Literature Data, vols. 1 and 2, Plenum Press, New York, vol. 1, 1964; vol. 2, 1966.
- 16а. *Hershenson H. M.*, Nuclear Magnetic Resonance and Electron Spin Resonance Spectra. Index for 1958—1963, Academic Press, New York, 1965.
- 16б. Preston Technical Abstract Service, Evanston, Ill.
17. *Jackman L. M., Sondheimer F., Amiel Y., Ben-Efraim D. A., Gaoni Y., Wolovsky R., Bothner-By A. A.*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4307 (1962).
18. *Shoolery J. N.*, Technical Information Bulletin, 2, No. 3, Varian Associates, Palo Alto, Calif., B. P. Dailey and J. N. Shoolery, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3977 (1955).
19. *Bruce J. M., Knowles P.*, Proc. Chem. Soc., 1964, 294.
20. *Moniz W. B., Poranski C. F., Jr., Hall T. N.*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 190 (1966).
21. *McGreer D. E., Mocek M. M.*, J. Chem. Educ., **40**, 358 (1963).
22. *Chapman O. L., King R. W.*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1256 (1964).
23. *Traynham J. G., Knesel G. A.*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4220 (1965).
- 23а. *Slocum D. W., Jennings C. A.*, Tetrahedron Letters, **34**, 3543, 3547 (1972).
24. *Anderson W. R., Jr., Silverstein R. M.*, Anal. Chem., **37**, 1417 (1965).
- 24а. *Henold K. L.*, Chem. Comm., 1970, 1340.
25. См. [2], рис. 3—7.
- 25а. *Wiberg K. B., Nist B. J.*, The Interpretation of NMR Spectra, W. A. Benjamin, New York, 1962.
26. (а) *Snyder E. I.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2624 (1963); (б) *Whitesides G. M., Holtz D., Roberts J. D.*, ibid., **86**, 2628 (1964).
27. *Silverstein R. M., Rodin J. O., Wood D. L., Browne L. E.*, Tetrahedron, **22**, 1929 (1966).
28. *Karplus M.*, J. Chem. Phys., **30**, 11 (1959).
29. *Karplus M.*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2870 (1963).
30. *Bothner-By A. A., Naar-Colin C.*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 231 (1961)
31. См. [3], стр. 70.
32. *Gutowsky H. S., Karplus M., Grant D. M.*, J. Chem. Phys., **31**, 1278 (1959).
33. *Reist E. J., Fisher L. V., Gueffroy D. E., Goodman L.*, J. Org. Chem., **31**, 1506 (1966).
34. *Freeman R., Anderson W. A.*, J. Chem. Phys., **37**, 2053 (1962). Varian Technical Information Bulletin, Summer 1965, p. 6.
35. *Hinckley C. C.*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5160 (1969).
36. *Rabenstein D. L.*, Anal. Chem., **43**, 1599 (1971).
37. *Shapiro B. L. et al.*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 4382 (1972).

38. *Campbell J. R.*, *Aldrichimica Acta* (*Aldrich Chemical Co.*), **4**, 55 (1971).
- 38a. *Kelsey D. R.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1766 (1972).
39. *Eisenbraut K. J.*, *Sievers R. E.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5254 (1965).
40. *Sievers R. E et al.*, *Inorg. Chem.*, **6**, 1105 (1967).
41. *Shapiro B. L. et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3281 (1971).
42. *Stothers J. B.*, *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1972.
43. *Johnson L. F.*, *Jankowski W. C.*, *Catalog of Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley, New York, 1972.
44. *Леви Г.*, *Нельсон Г.*, *Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13*, «Мир», М., 1975.

#### Дополнительная литература

45. *Кольцов А. И.*, *Ершов Б. А.*, *Ядерный магнитный резонанс в органической химии*, изд. ЛГУ, Л., 1968.
46. *Жунке А.*, *Ядерный магнитный резонанс в органической химии*, «Мир», М., 1974.
47. *Робертс Дж.*, *Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения (спин-спиновое взаимодействие)*, ИЛ, М., 1963.
48. *Казицына Л. А.*, *Куплетская Н. Б.*, *Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии*, «Высшая школа», М., 1971.
49. *Маклочлан К. А.*, *Магнитный резонанс*, «Химия», М., 1976.
50. *Фаррар Т.*, *Беккер Э.*, *Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР*, «Мир», М., 1973.
51. *Слоим И. Я.*, *Булай А. Х.*, *Успехи химии*, **42**, 1976 (1973), «Парамагнитные сдвигающие реактивы в ЯМР-спектроскопии».
52. *Гордон А.*, *Форд Р.*, *Спутник химика*, «Мир», М., 1976.
53. *Атлас спектров ИК-, УФ-, КР- и ПМР-спектры растворителей*, Новосибирск, 1975.
54. *Справочная литература по молекулярной спектроскопии*, Новосибирск, 1974.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Химические сдвиги остаточных протонов в продажных дейтерированных растворителях

Растворитель	Изотопная чистота, ат. % D	Химические сдвиги остаточных протонов (величины τ)					
		группа	τ	группа	τ	группа	τ
Уксусная кислота- <i>d</i> <sub>4</sub>	99,5	Метильная	7,95	Гидроксильная	-1,53 <sup>а</sup>		
Ацетон- <i>d</i> <sub>6</sub>	99,5	»	7,95				
Ацетонитрил- <i>d</i> <sub>3</sub>	98	»	8,05				
Бензол- <i>d</i> <sub>6</sub>	99,5	Метиновая	2,80				
Хлороформ- <i>d</i>	99,8	»	2,75				
Циклогексан- <i>d</i> <sub>12</sub>	99	Метиленовая	8,60				
Окись дейтерия	99,8	Гидроксильная	5,25 <sup>а</sup>				
1,2-Дихлорэтан- <i>d</i> <sub>4</sub>	99	Метиленовая	6,31				
Диэтиловый эфир- <i>d</i> <sub>10</sub>	98	Метильная	8,84	Метиленовая	6,64		
Диметилформамид- <i>d</i> <sub>7</sub>	98	»	7,24	Метильная	7,06	Формильная	1,95
Диметилсульфоксид- <i>d</i> <sub>6</sub>	99,5	»	7,50				
<i>n</i> -Диоксан- <i>d</i> <sub>8</sub>	98	Метиленовая	6,45				
Этиловый спирт- <i>d</i> <sub>6</sub> (безводный)	98	Метильная	8,83	Метиленовая	6,41	Гидроксильная	7,40 <sup>а</sup>
Гексафторацетон	99,5	Гидроксильная	1,0 <sup>а</sup>				
Метиловый спирт- <i>d</i> <sub>1</sub>	99	Метильная	6,65	Гидроксильная	5,16 <sup>а</sup>		
Метилциклогексан- <i>d</i> <sub>11</sub>	99	»	9,08	Метиленовая	8,46	Метиновая	8,35
Хлористый метилен- <i>d</i> <sub>2</sub>	99	Метиленовая	4,65				
Пиридин- <i>d</i> <sub>5</sub>	99	α-Протон	1,30	β-Протон	2,80	γ-Протон	2,42
Силанар -С <sup>В</sup> (CDCI <sub>3</sub> + 1% TMC)	99,8	Метильная	10,00 <sup>б</sup>	Метиновая	2,75		

Тетрагидрофуран- $d_8$	98	$\alpha$ -Метиленовая	6,40	$\beta$ -Метиленовая	8,25
Тетраметиленсульфон- $d_8$	98	»	7,08	»	7,84

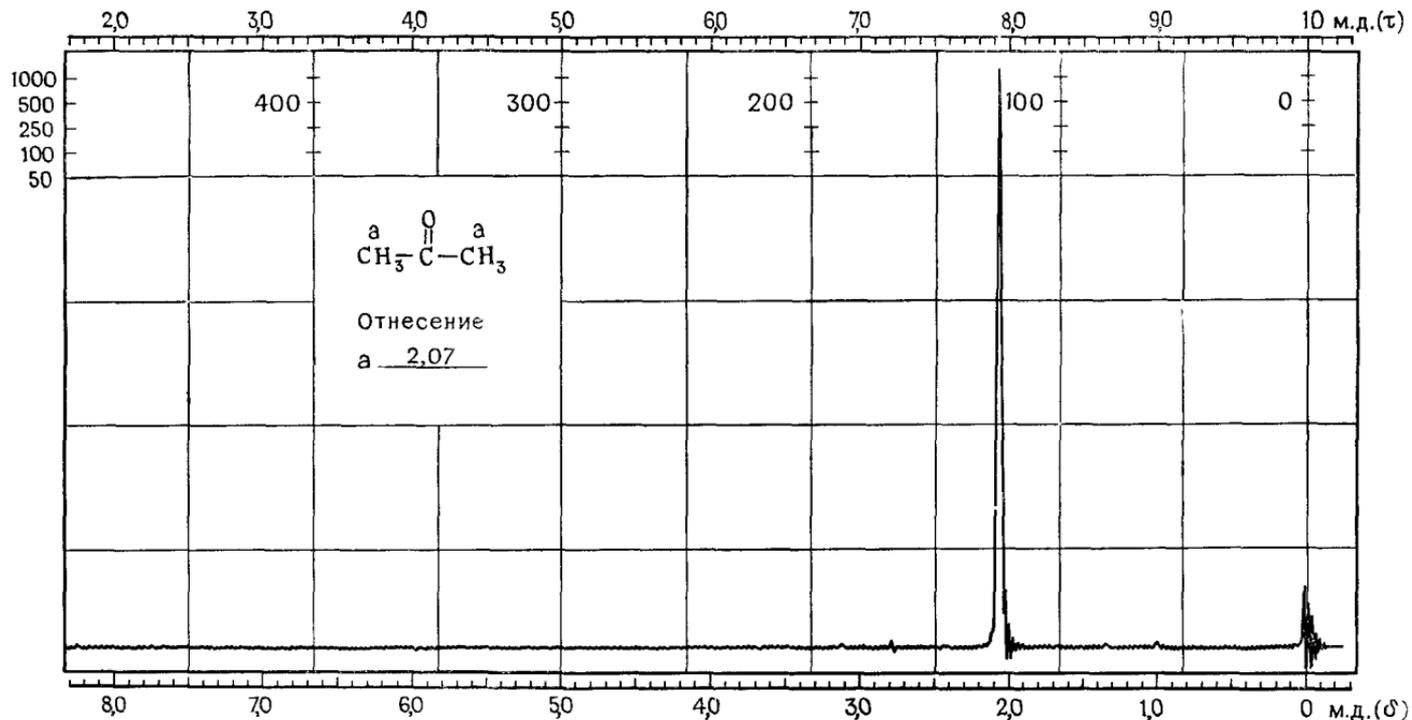
<sup>а</sup> Эта величина может значительно изменяться в зависимости от растворителя.

<sup>б</sup> По определению. <sup>в</sup> Фирменное название.

## СПЕКТРЫ ЯМР ОБЫЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ПРИМЕСЕЙ

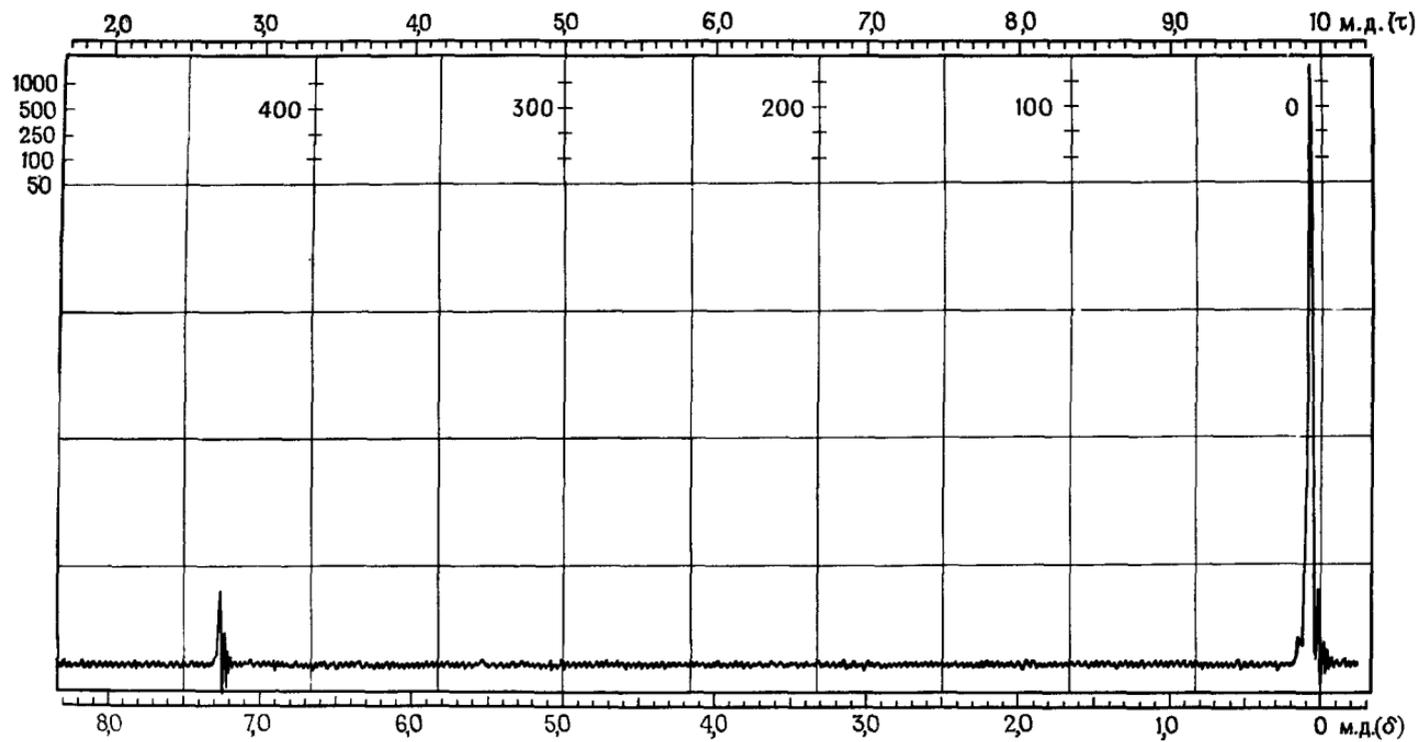
Указатель к спектрам, приведенным на последующих страницах

	№ спектра		№ спектра
Ацетон	1	Этиленгликоль	14
Антипенитель (силиконовое масло) (Anti-foam A)	2	Изопропиловый спирт	15
Вакуумная смазка (Apiezon L)	3	Смазка для кранов (Lubriscal)	16
Бензол	4	Метиловый спирт (+ кислота)	17
Хлороформ	5	Метиловый спирт	18
Циклогексан	6	Метилэтилкетон	19
Дифторуксусная кислота	7	<i>bis</i> -2-Этилгексильный эфир фталевой кислоты	20
N,N-Диметилформамид	8	Пиридин- $d_5$	21
Диметилсульфоксид- $d_6$	9	Толуол	22
<i>n</i> -Диоксан	10	Натриевая соль 3-(триметилсилил)пропансульфо- кислоты (DSS)	23
Вакуумная смазка для кранов (Dow Corning)	11	Мыльный порошок (Vertex)	24
Этиловый спирт	12		
Этилацетат	13		



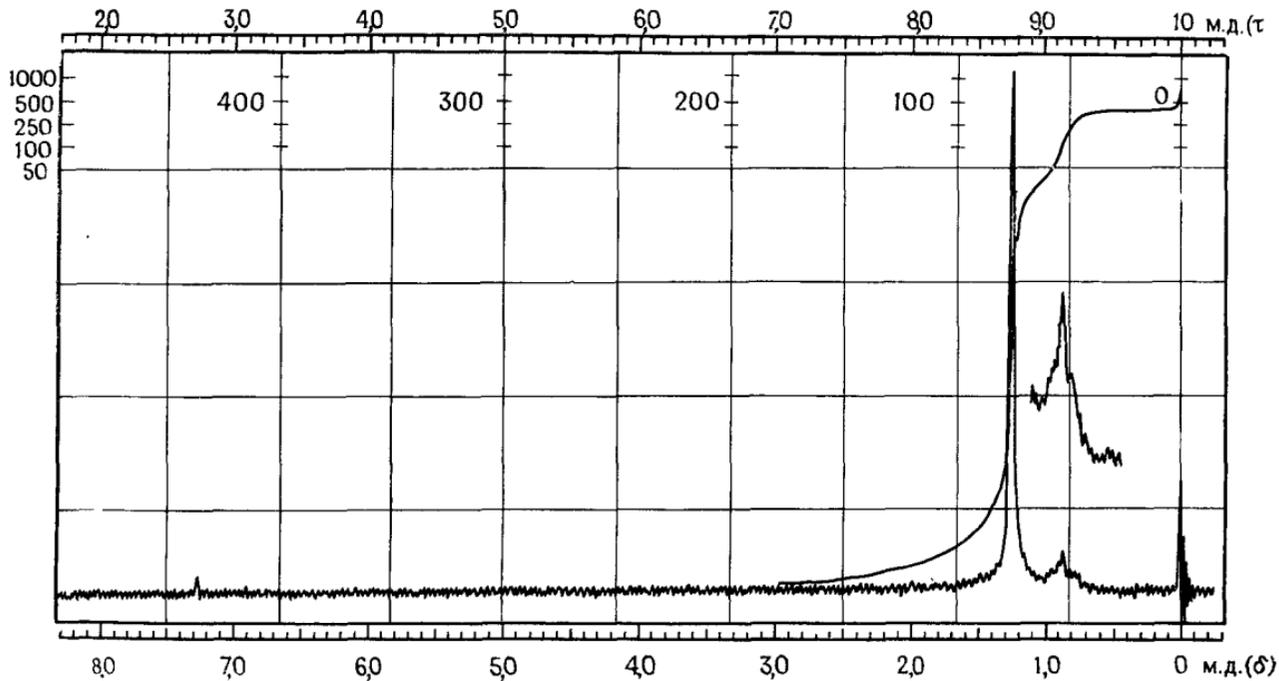
## СПЕКТР № 1

АЦЕТОН,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  [м. в. 58,08, т. кип. 56,5 °С, т. пл. — 94 °С,  $d_{25}^{25}$  0,788,  $n_D^{20}$  1,3591 (лит.)]. Концентрация 10 мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ .

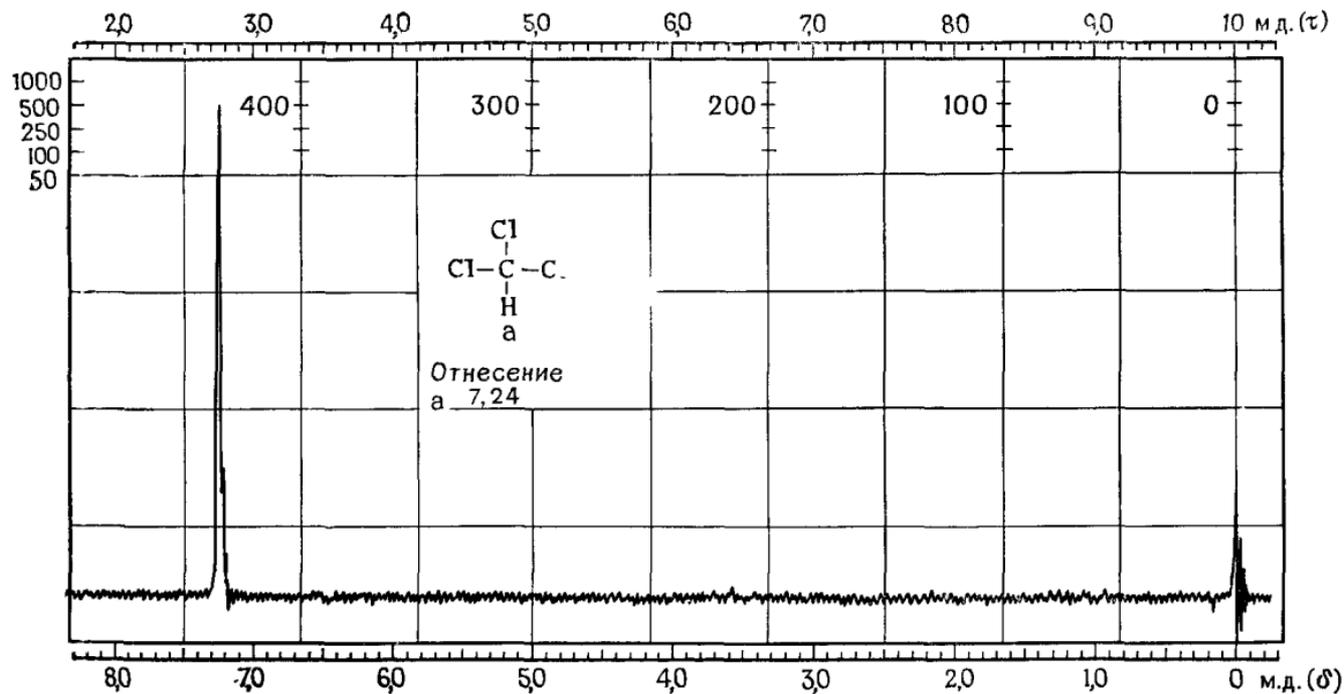


**СПЕКТР № 2**

**СИЛИКОНОВОЕ МАСЛО (АНТИВСПЕНИВАТЕЛЬ) (ANTIFOAM A). Концентрация: 100 мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ ;  $\text{CHCl}_3$  при 7,27 м. л. в качестве внутреннего стандарта.**

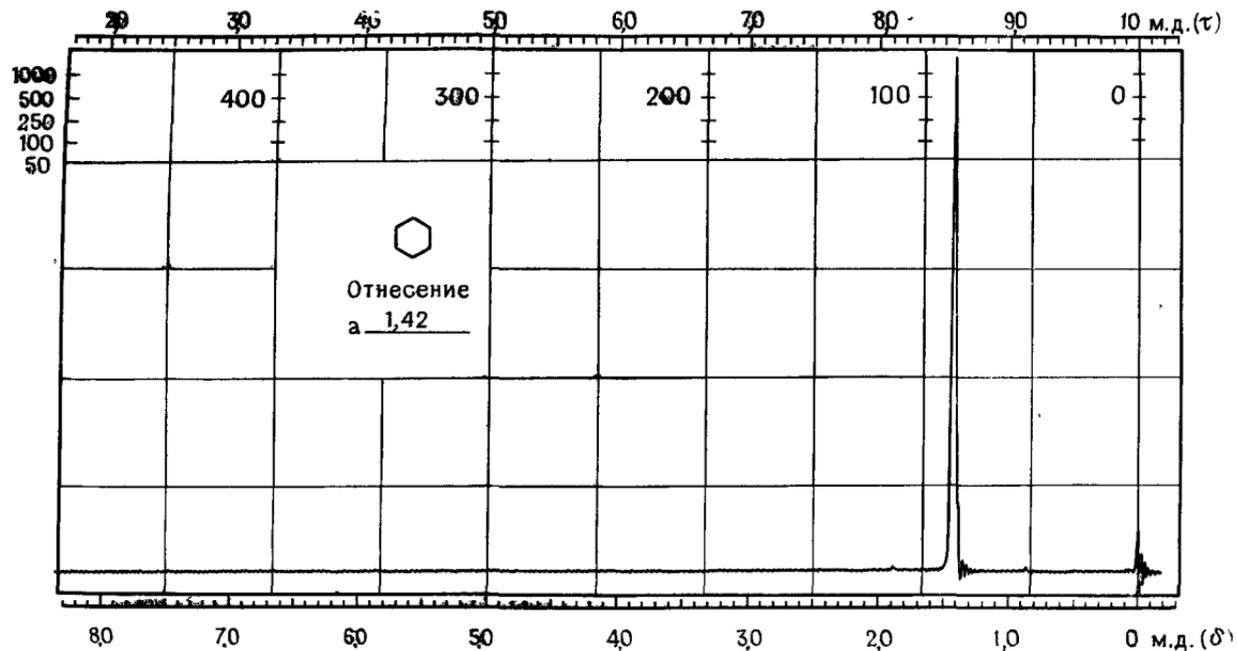


СПЕКТР № 3  
ВАКУУМНАЯ СМАЗКА (APIEZON L) (т. пл. 47 °С). Концентрация: 30 мг/0,5 мл  $\text{CDCl}_3$ .



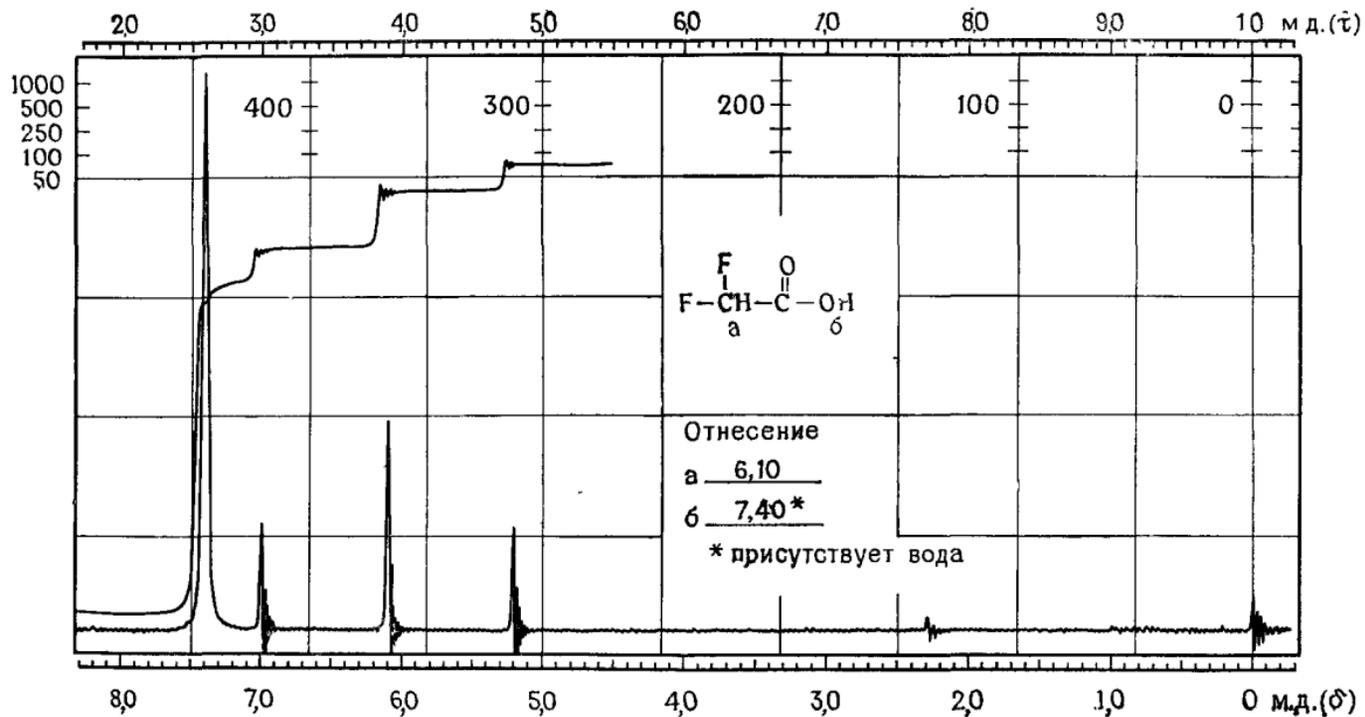
## СПЕКТР № 5

**ХЛОРОФОРМ,  $\text{CHCl}_3$**  [м. в. 119,38, т. кип. 61—62 °С,  $d_{20}^{20}$  1,484,  $n_D^{20}$  1,4476 (лит.)]. Концентрация: ~50 мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ .



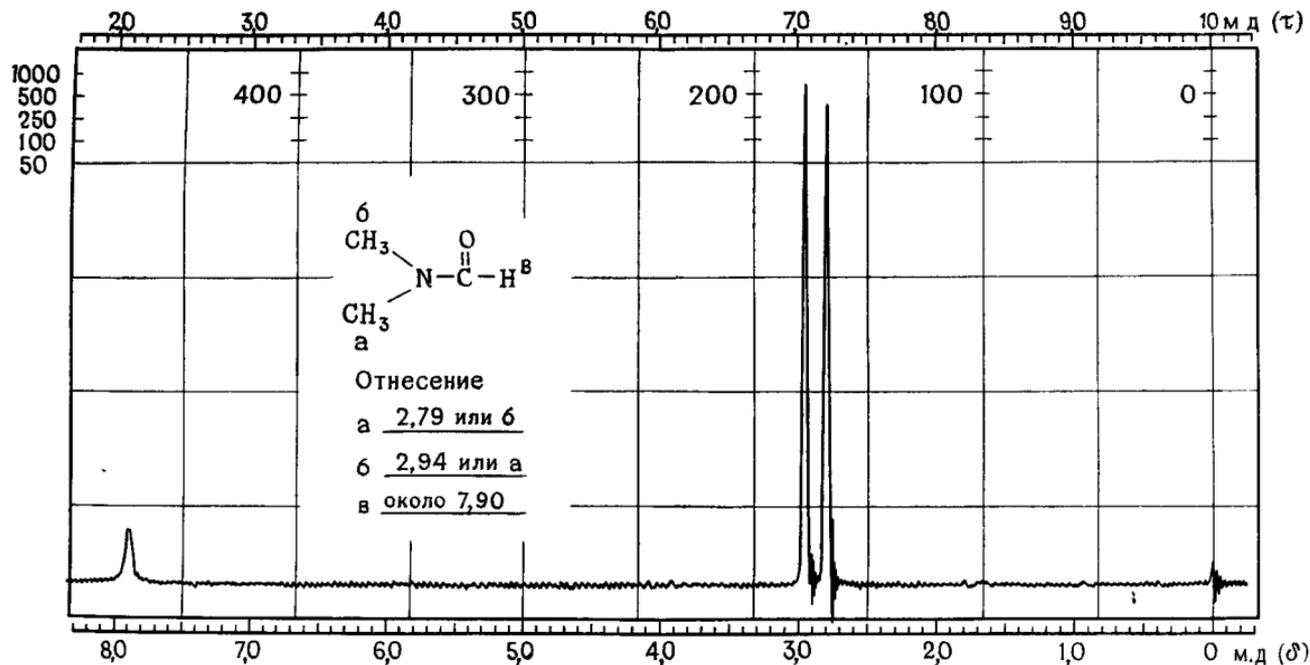
**СПЕКТР № 6**

ЦИКЛОГЕКСАН,  $C_6H_{12}$  [м. в. 84,16, т. пл.  $6,5^\circ C$ ,  $d_4^{20}$  0,7781,  $n_D^{20}$  1,4264 (лит.)]. Концентрация:  
 $\sim 30$  мг/0,5 мл  $CCl_4$ .



СПЕКТР № 7

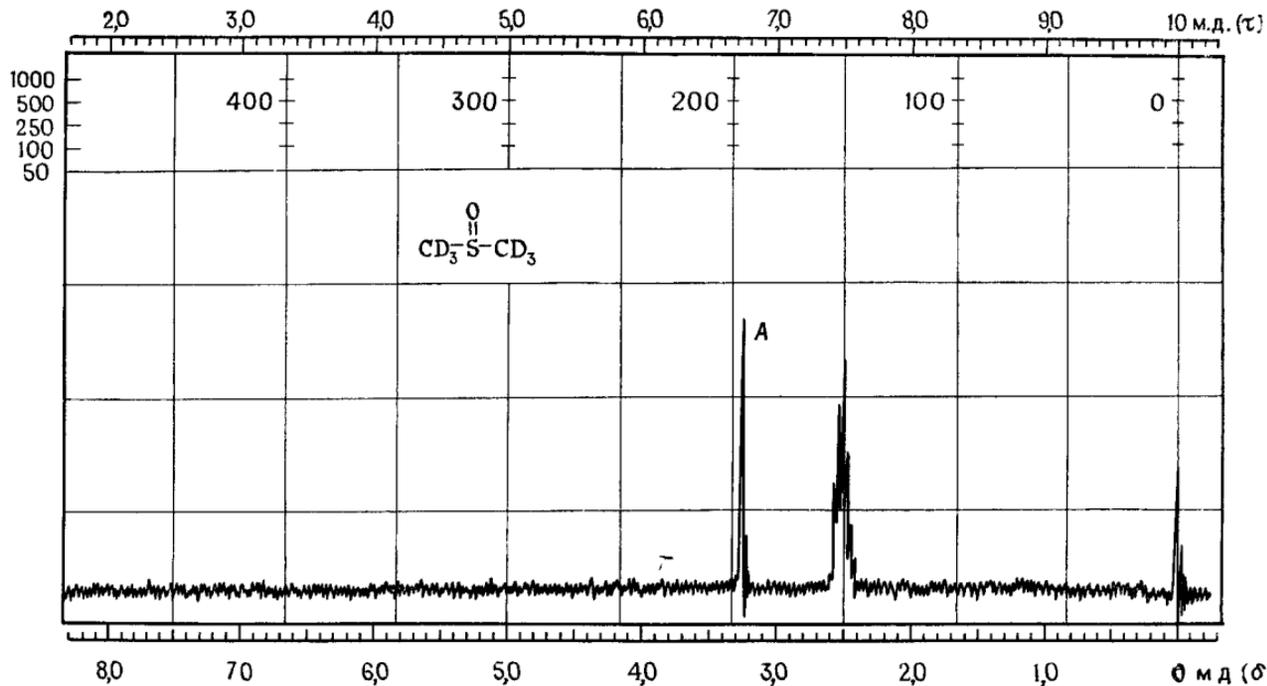
ДИФТОРУКСУСНАЯ КИСЛОТА,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{O}_2$  (м. в. 96,04, т. кип. 132—134 °С).



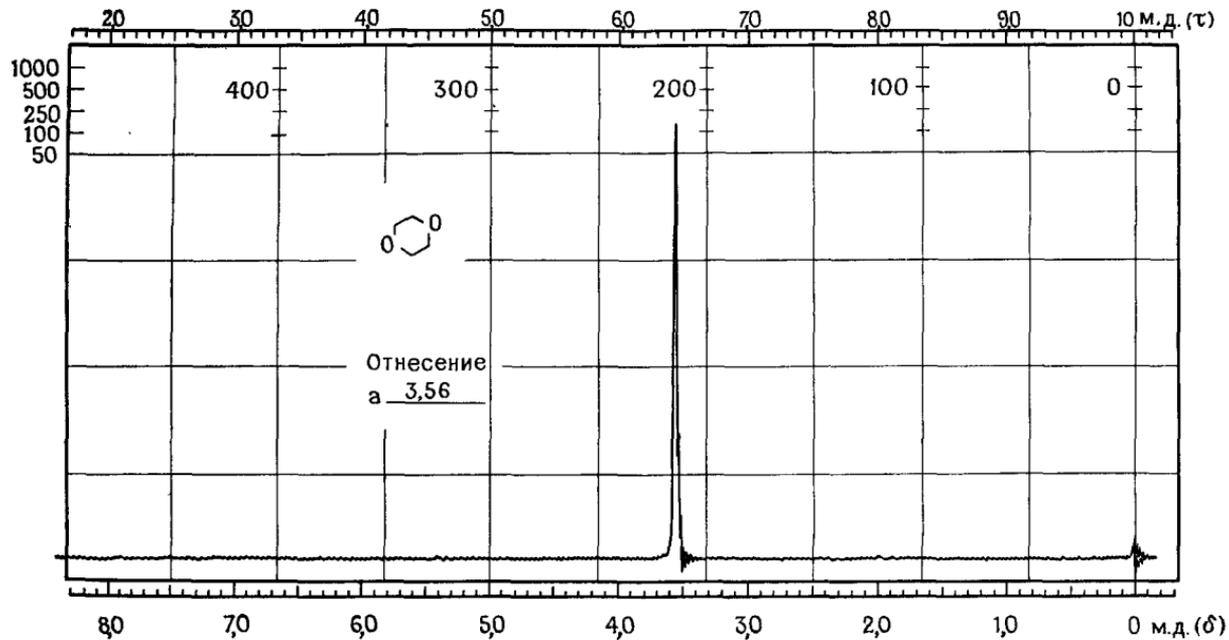
СПЕКТР № 8

N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИД,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$  [м. в. 73,10, т. пл.  $-61^\circ\text{C}$ , т. кип.  $153^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{25}$  0,9445,  $n_D^{25}$  1,4269 (лит.)]

Концентрация:  $\sim 50$  мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ .

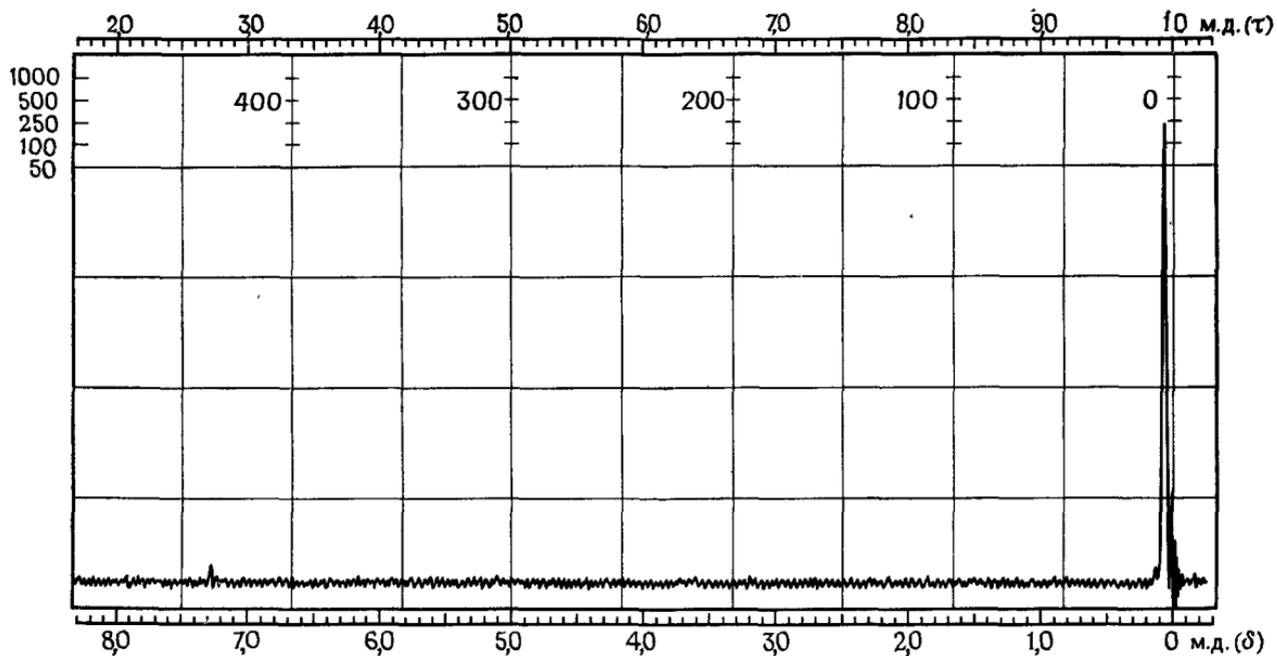


**СПЕКТР № 9**  
**ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД- $d_6$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (м. в. 84,17). А — добавлена  $\text{H}_2\text{O}$ , чтобы показать положение ее поглощения.**

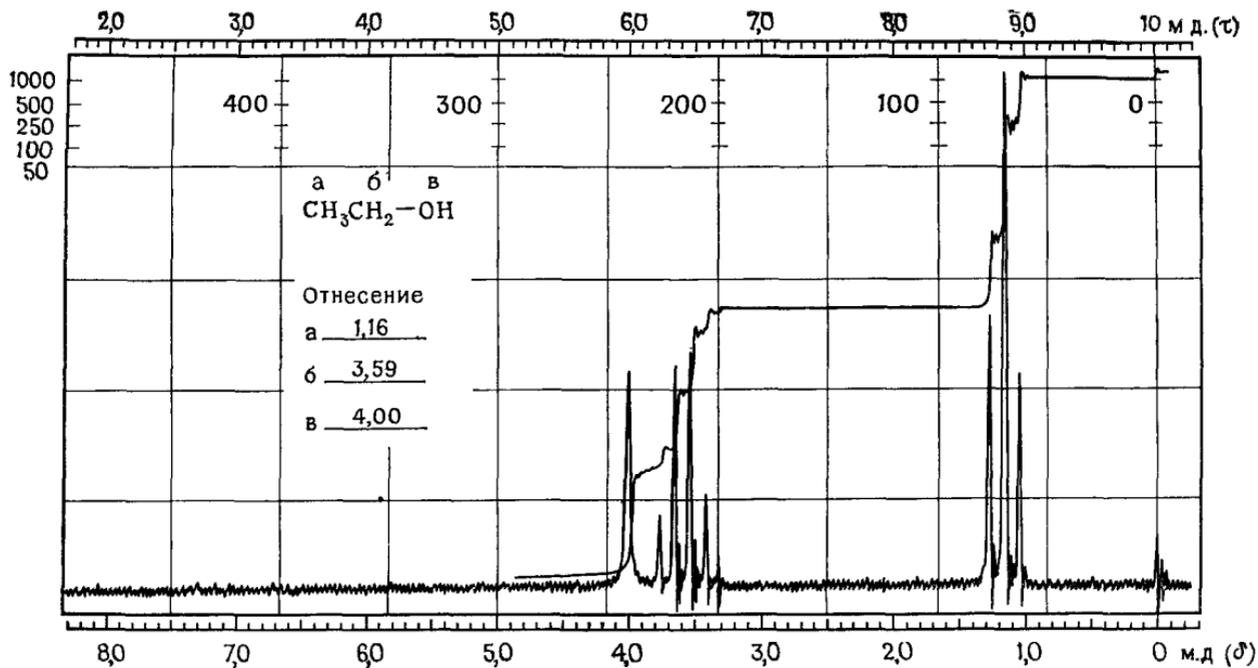


СПЕКТР № 10

*p*-ДИОКСАН,  $C_4H_8O_2$  [м. в. 88,11, т. пл. 11 °С, т. кип. 101 °С,  $d_4^{20}$  1,030,  $n_D^{20}$  1,4232 (лит.)]. Концентрация.  
 ~20 мг/0,5 мл  $CCl_4$ .

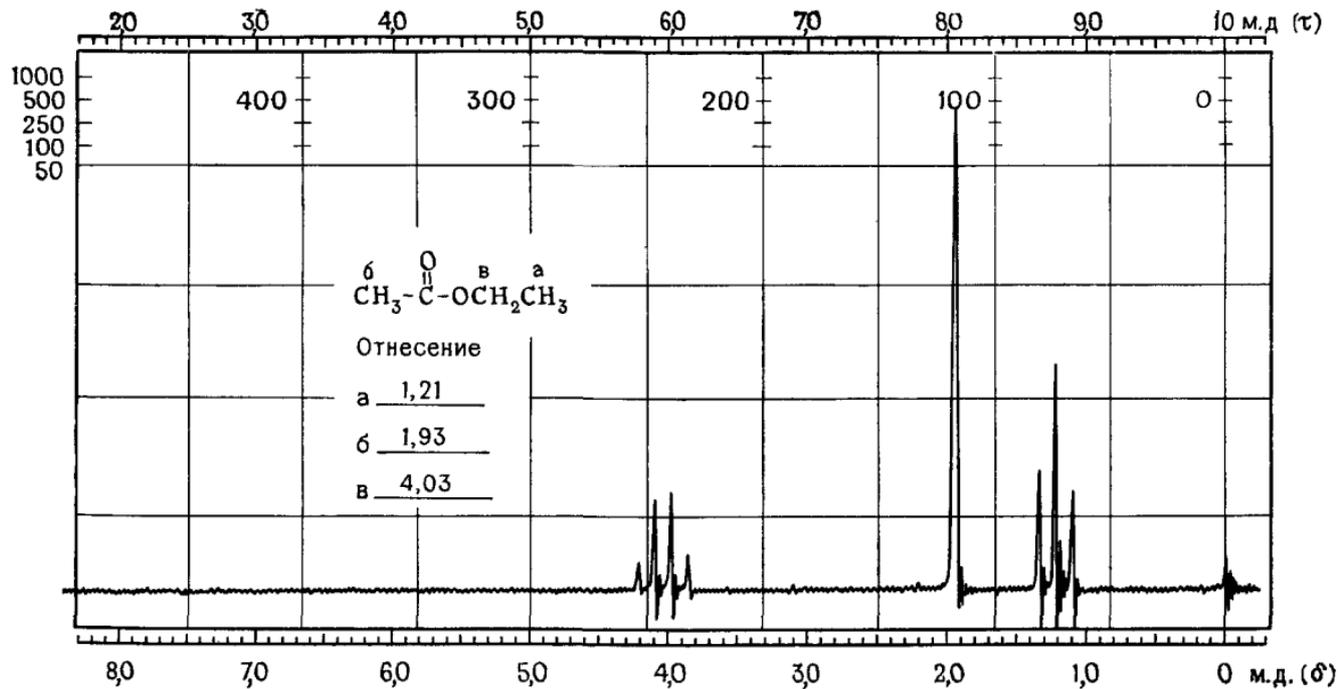
**СПЕКТР № 11**

**ВАКУУМНАЯ СМАЗКА ДЛЯ КРАНОВ (DOW CORNING). Пригодна от  $-4$  до  $200^{\circ}\text{C}$ . Концентрация:  $70$  мг/ $0,5$  мл  $\text{CDCl}_3$ .**



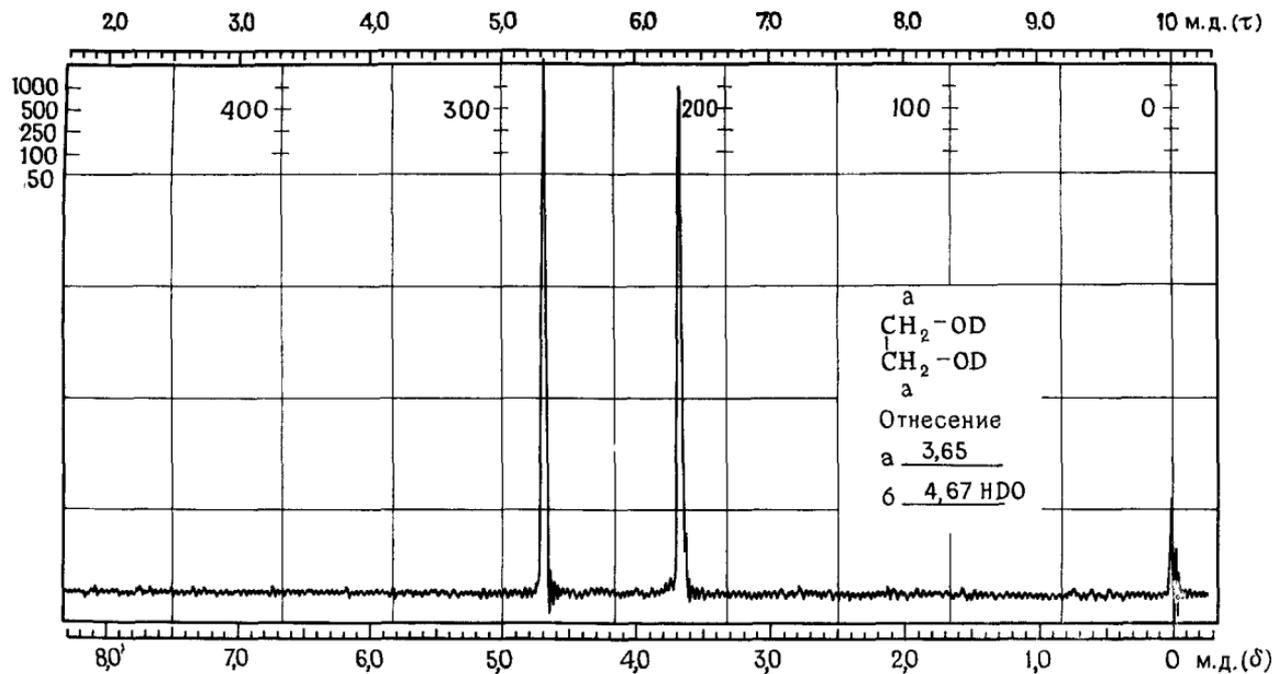
СПЕКТР № 12

ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  [м. в. 46,07, т. кип. 78,4 °С (лит.)]. Концентрация: 30 мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ .



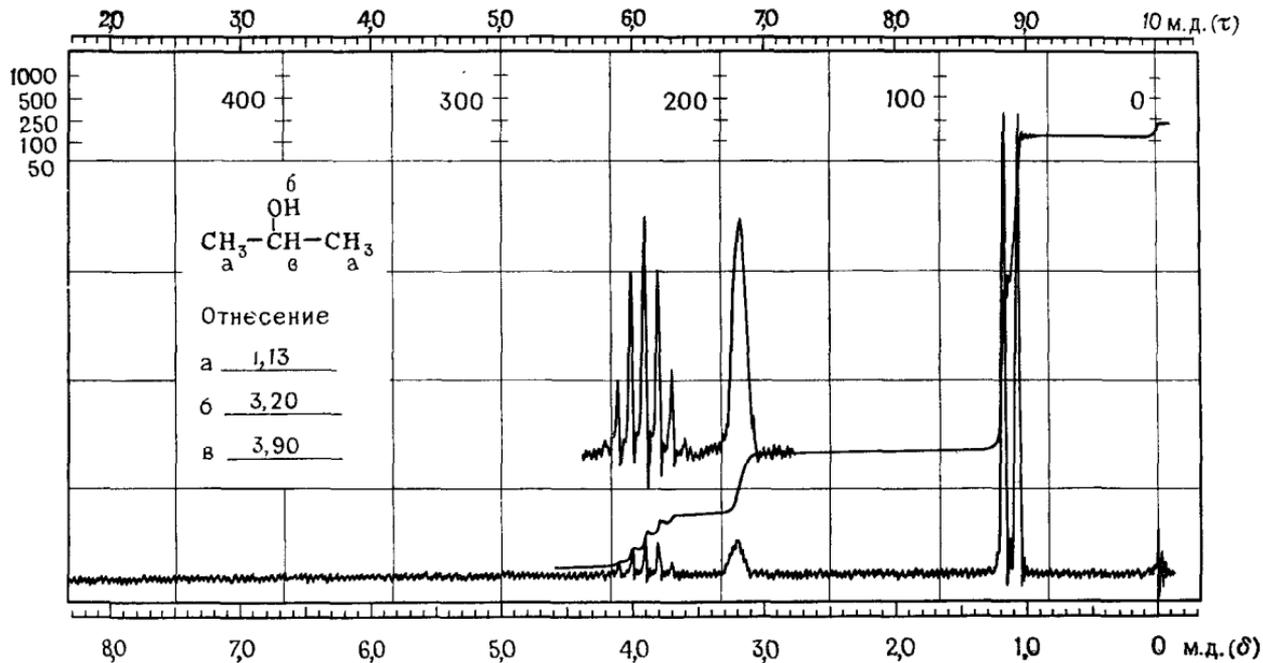
## СПЕКТР № 13

ЭТИЛАЦЕТАТ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  [м. в. 88,11, т. кип.  $77^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20}$  0,902,  $n_D^{20}$  1,3719 (лит.)]. Концентрация:  $\sim 20$  мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ .



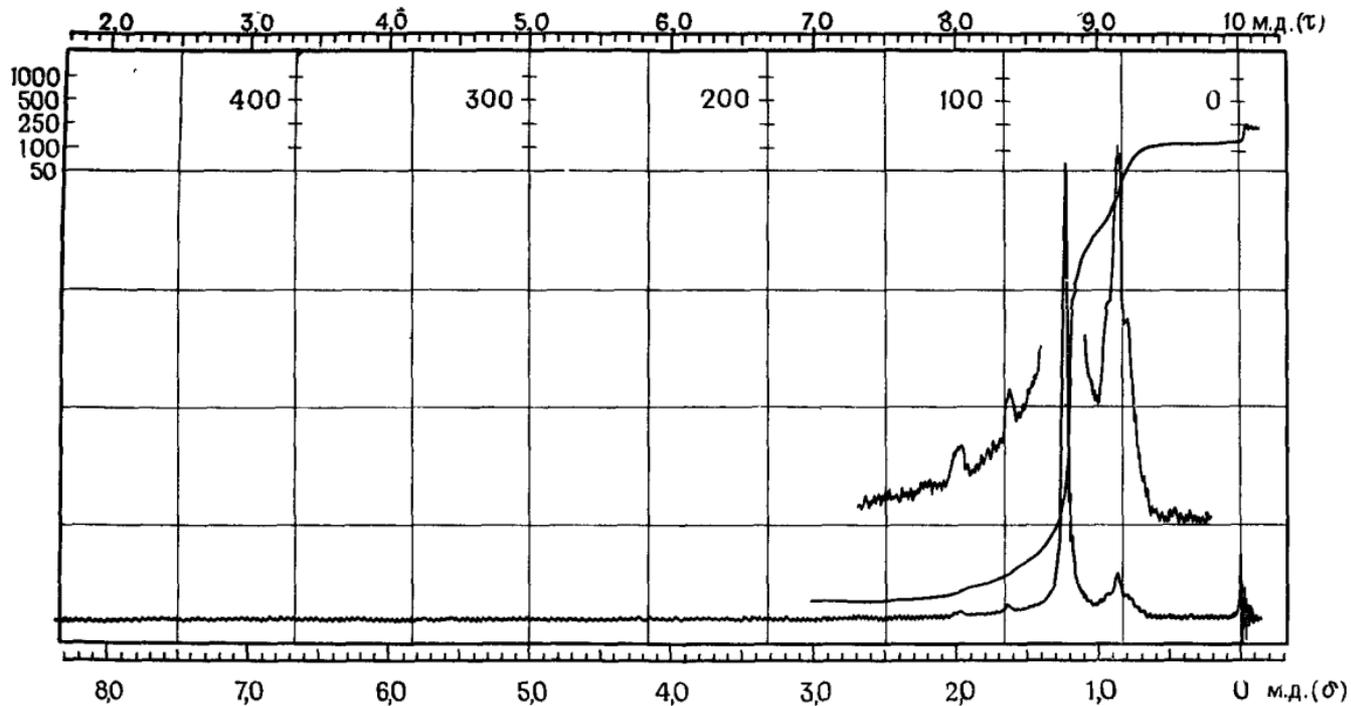
**СПЕКТР № 14**

**ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (м. в. 62,07, т. пл.  $-17^\circ\text{C}$ , т. кип.  $197,4^\circ\text{C}$ ). Концентрация: 30 мг/0,5 мл  $\text{D}_2\text{O}$ .**

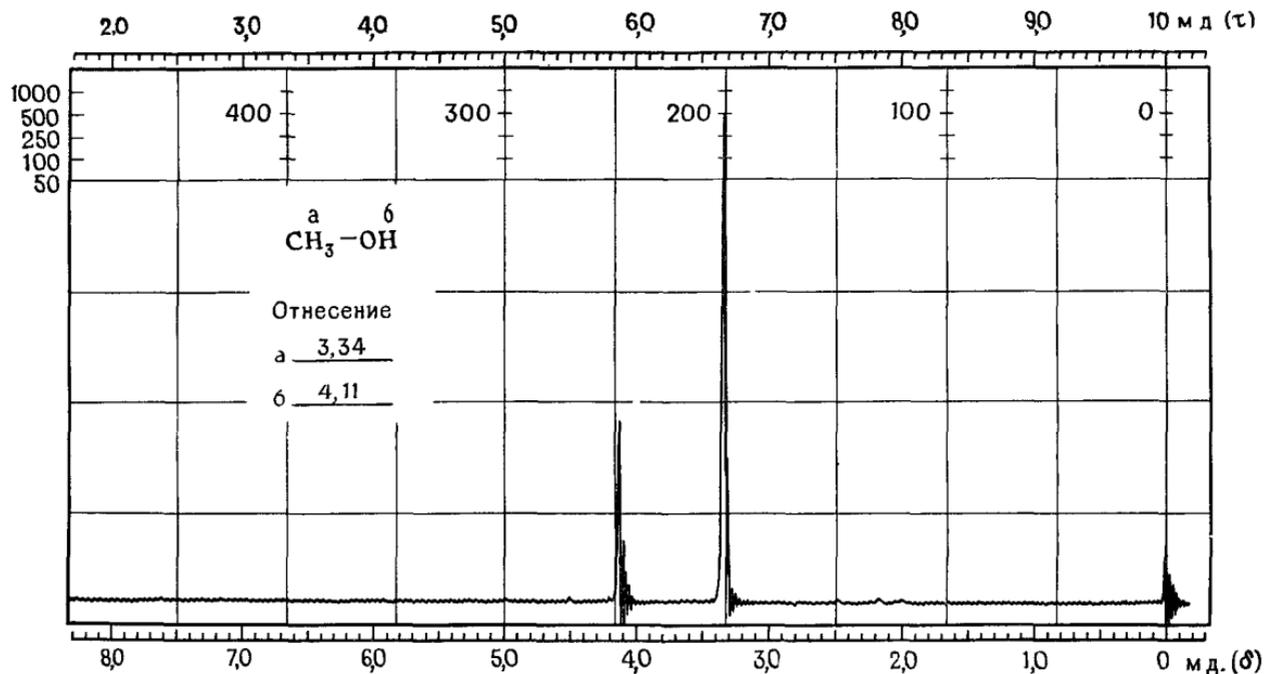


СПЕКТР № 15

ИЗОПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  (м. в. 60, 10, т. кип.  $82,5^\circ\text{C}$ ). Концентрация: 60 мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ .

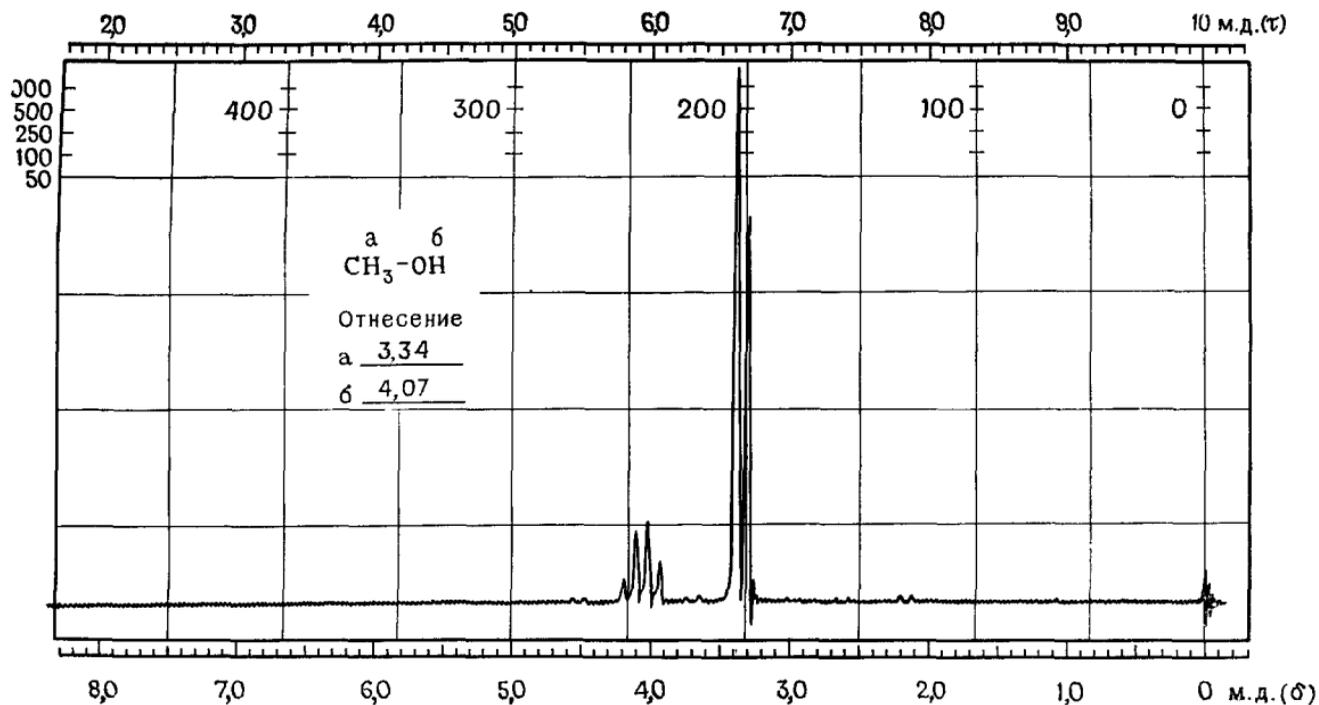


СПЕКТР № 16  
 СМАЗКА ДЛЯ КРАНОВ ((LUBRISEAL). Растворитель:  $CCl_4$ . Добавлены следы кислоты.



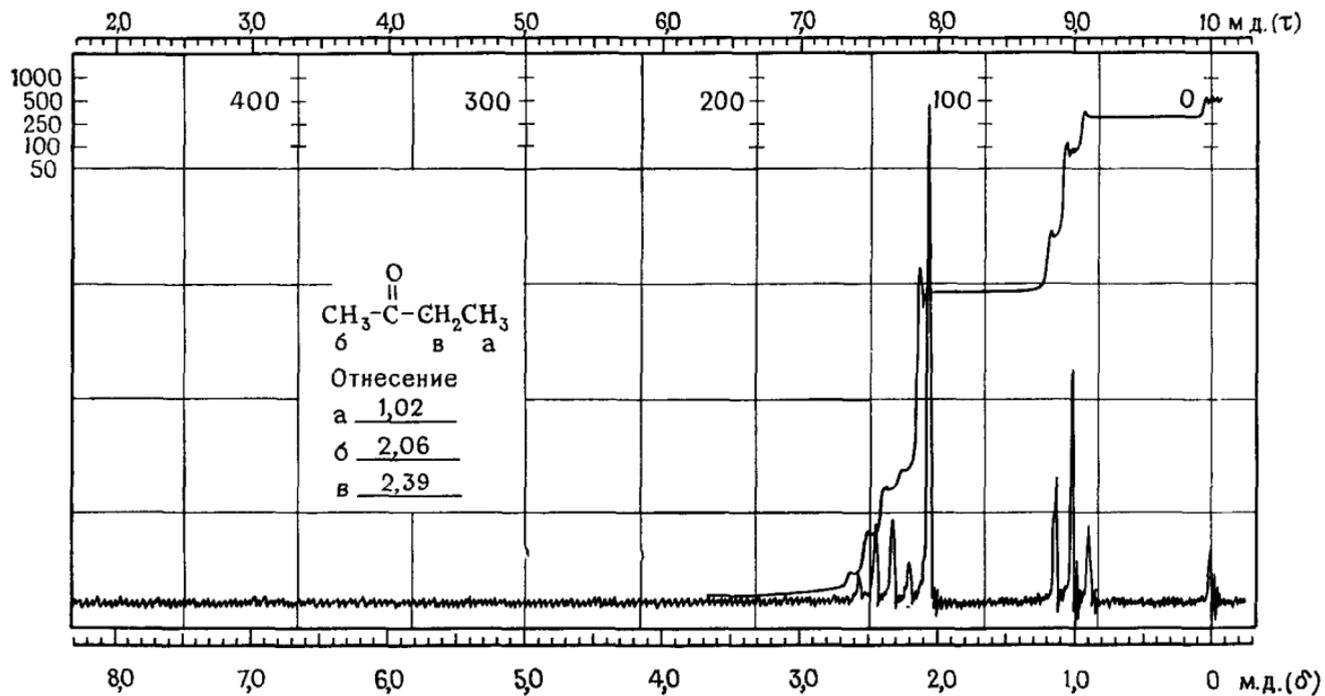
## СПЕКТР № 17

МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ (0,1%  $\text{H}_2\text{O}$ , следы кислоты),  $\text{CH}_3\text{O}$  [м. в. 32,04, т. кип.  $64,7^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20}$  0,7915,  $n_D^{20}$  1,3292 (лит.)]. Концентрация:  $\sim 40$  мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ .



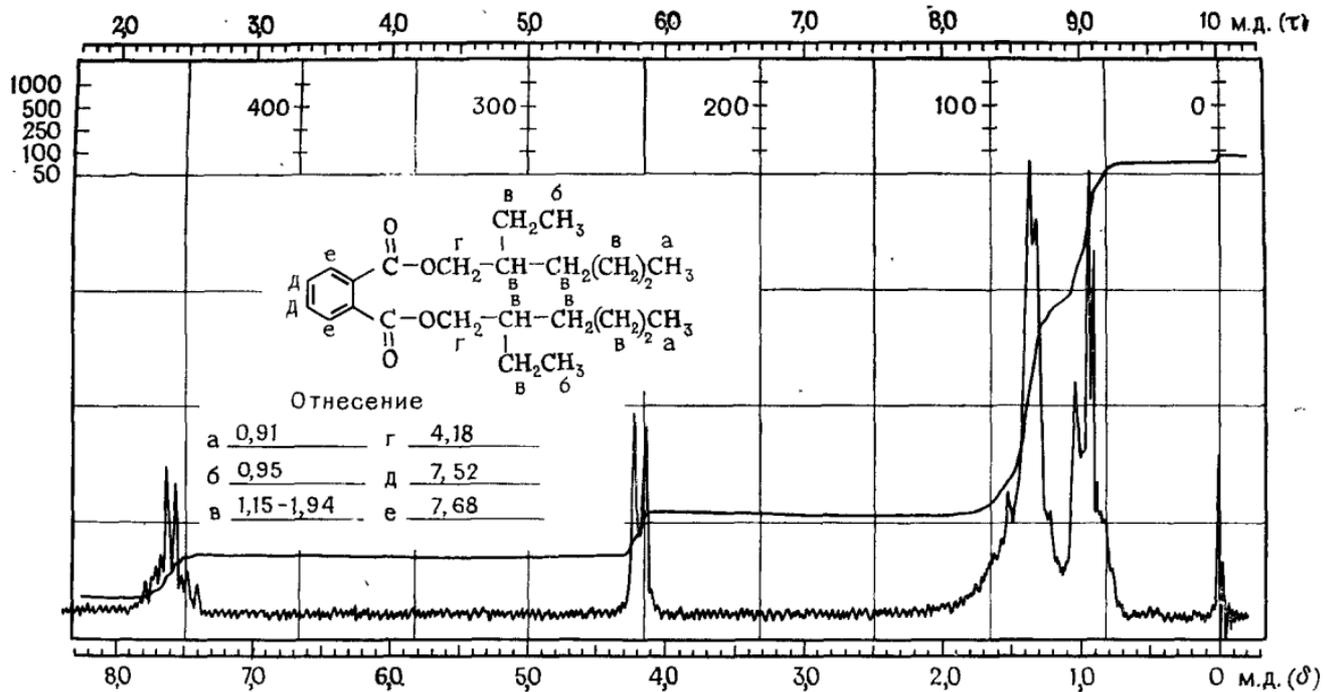
**СПЕКТР № 18**

**МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ (0,1% H<sub>2</sub>O), CH<sub>3</sub>O** [м. в. 32,04, т. кип. 64,7 °С,  $d_4^{20}$  0,7915,  $n_D^{20}$  1,3292 (лит.)]. Концентрация: 40 мг/0,5 мл CCl<sub>4</sub>.



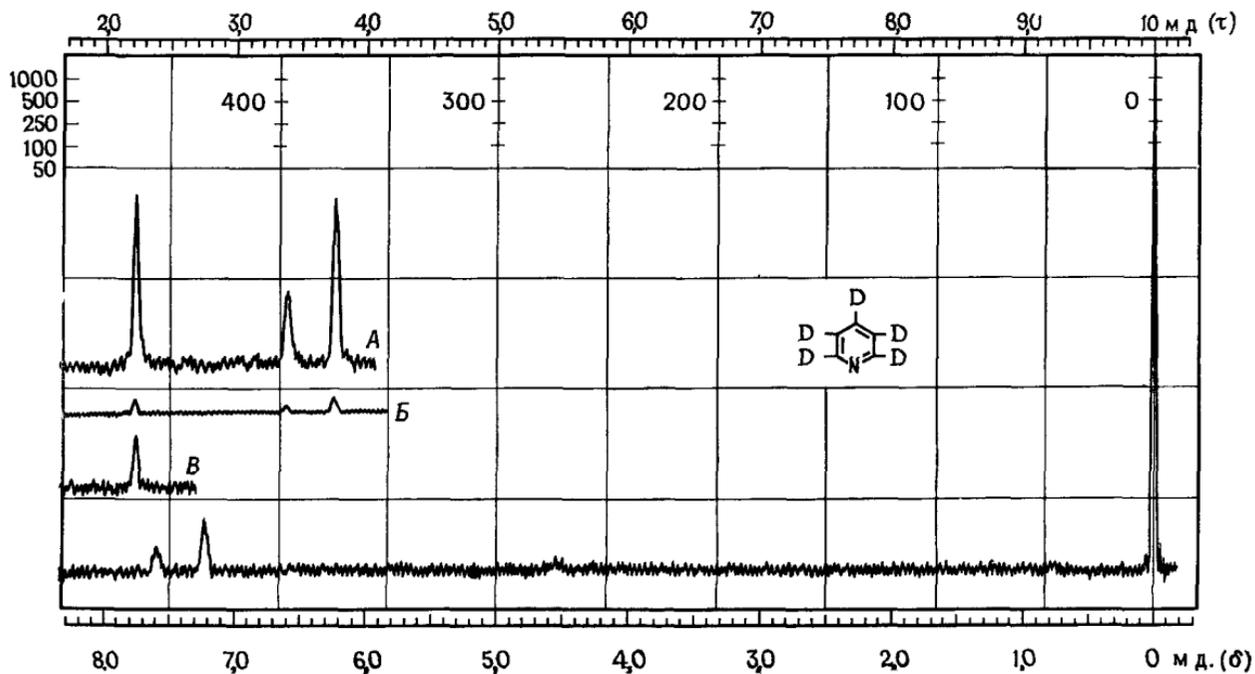
СПЕКТР № 19

МЕТИЛЭТИЛКЕТОН,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (м. в. 72,10, т. кип. 79—80 °С). Концентрация: 30 мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ .



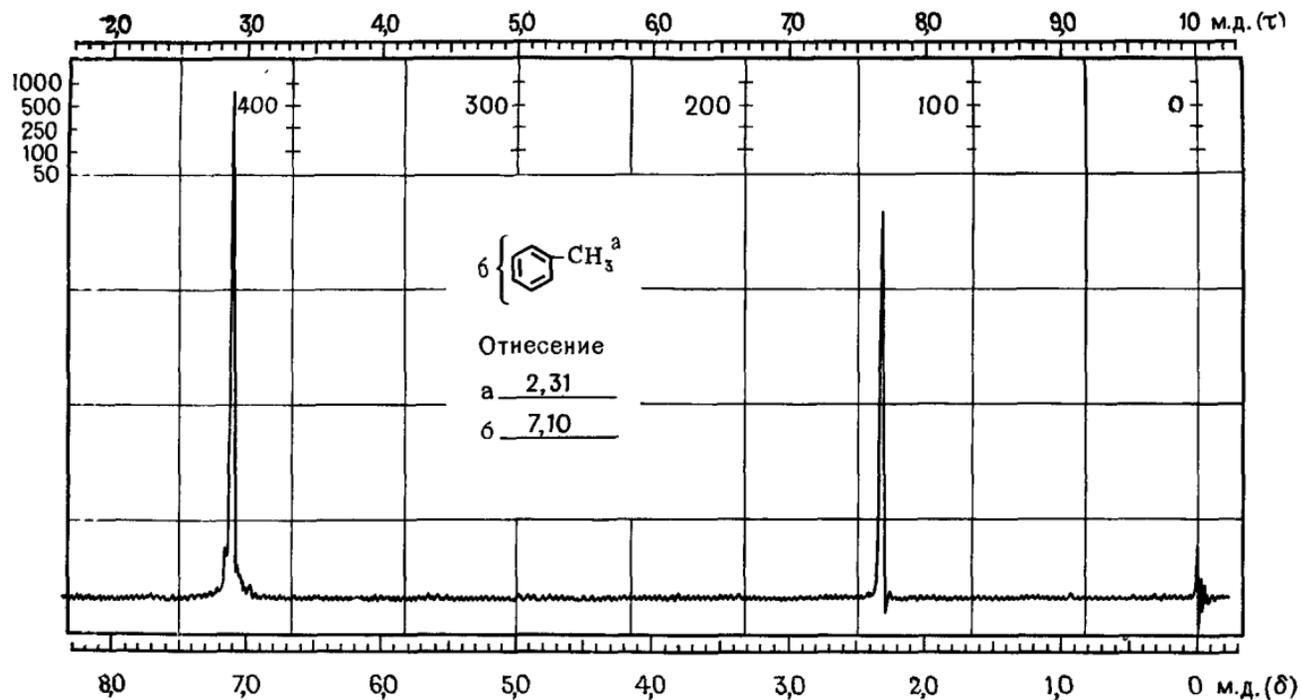
СПЕКТР № 26

бис-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫЙ ЭФИР ФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$  (м. в. 390,57). Концентрация. 50 мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ .



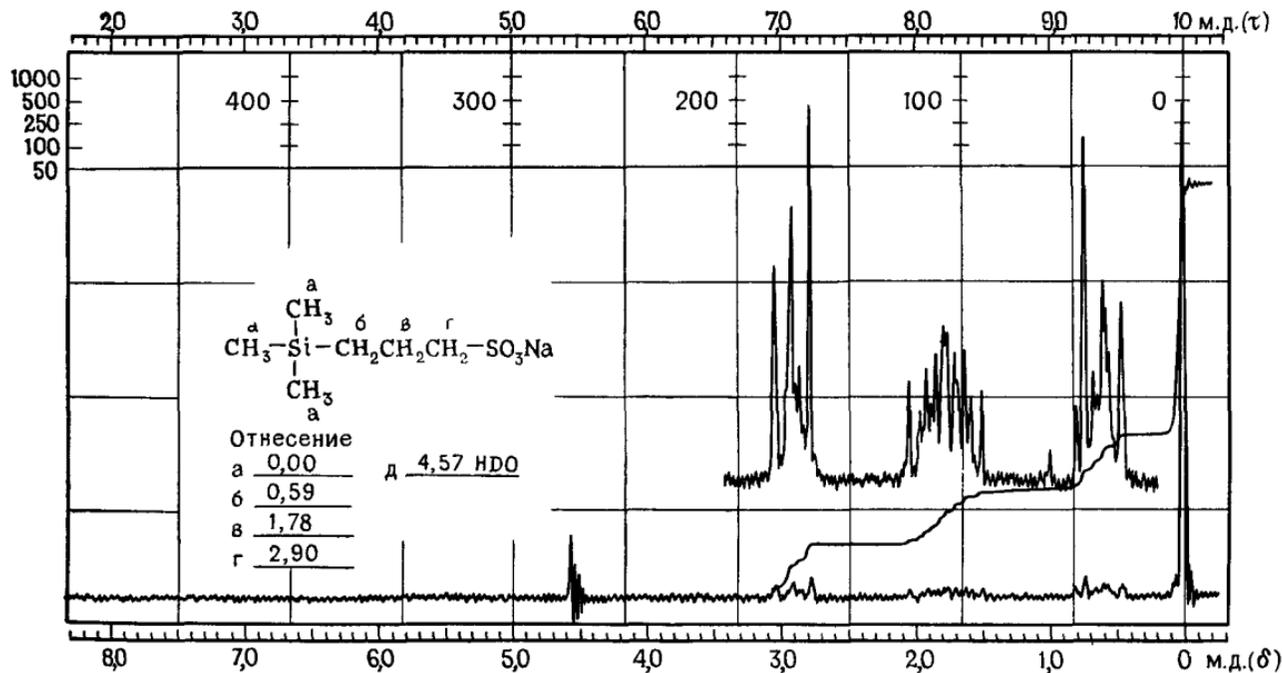
## СПЕКТР № 21

ПИРИДИН- $d_5$ ,  $C_5D_5N$  ( $d_{20}$  1,05). *A* — сдвиг 60 Гц (усиление 160); *B* — сдвиг 60 Гц (усиление 10); *B* — сдвиг 60 Гц (усиление 40).



СПЕКТР № 22

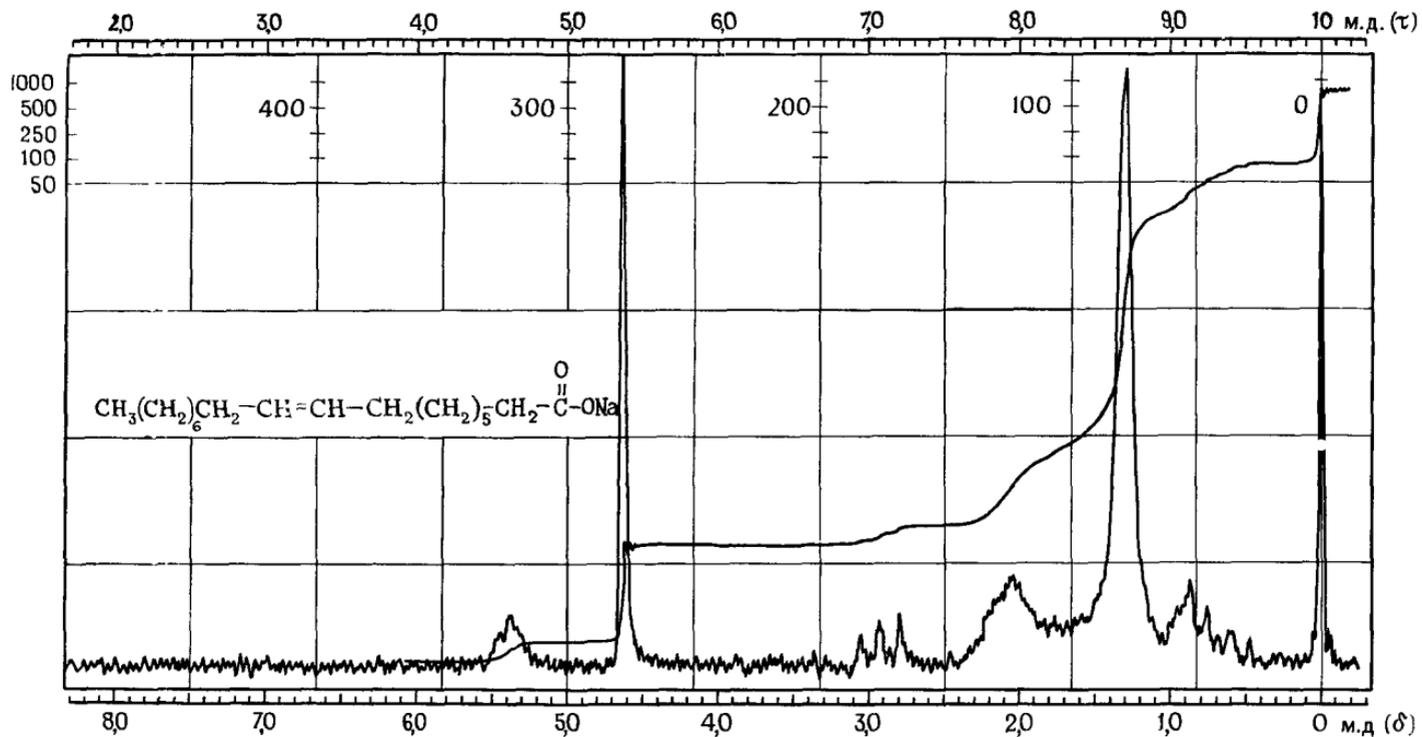
ТОЛУОЛ,  $\text{C}_7\text{H}_8$  [м. в. 92,14, т. кип. 110,6 °С,  $d_4^{20}$  0,866,  $n_D^{24}$  1,4893 (лит.)]. Концентрация: 50 мг/0,5 мл  $\text{CCl}_4$ .



## СПЕКТР № 23

НАТРИЕВАЯ СОЛЬ 3-(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)ПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ (DSS),  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NaO}_3\text{SSi}$  (м. в. 218,32).

Растворитель:  $\text{D}_2\text{O}$ .



СПЕКТР № 24

МЫЛЬНЫЙ ПОРОШОК (VERTEX). Концентрированный насыщенный раствор в 0,5 мл D<sub>2</sub>O. 4,62 м. д. — сигнал растворителя

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ПРОТОНОВ, СВЯЗАННЫХ С УГЛЕРОДОМ, КОТОРЫЙ ИМЕЕТ ОДНУ ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ ГРУППУ

Идентификацию органических соединений по спектрам ЯМР можно проводить двумя путями, которые могут дать ответы на следующие вопросы:

1. Что можно ожидать в области  $\delta$  3,0,  $\tau$  7,0?
2. Где предполагается найти сигнал протона, присоединенного к атому углерода, который связан с атомом хлора?

Таблицы приложения Б построены таким образом, чтобы ответить на эти вопросы. Приведенные величины сдвигов являются средними для областей, ширина которых менее 0,5 м. д. Точное положение сдвига будет изменяться с изменением растворителя или концентрации, но обычно эти изменения малы в отсутствие водородной связи.

Для метильного, метиленового и метинового протонов величины сдвигов приведены отдельно. В углеводороде эти протоны находятся соответственно около  $\delta$  0,9,  $\tau$  9,1;  $\delta$  1,25,  $\tau$  8,75;  $\delta$  1,5,  $\tau$  8,5. Например, из первой строки второй диаграммы видно, что протоны  $\text{CH}_3\text{Br}$  поглощают около  $\delta$  2,7,  $\tau$  7,3,  $\alpha$ -протоны  $\text{RCH}_2\text{Br}$  — около  $\delta$  3,4,  $\tau$  6,6 и  $\alpha$ -протон  $\text{R}_2\text{CHBr}$  — около  $\delta$  4,1,  $\tau$  5,9.

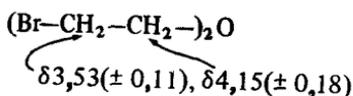
Отнесенные значения химических сдвигов взяты из различных источников. Очень полезны два наиболее распространенных каталога спектров: Тирса (Tiers G. V. D., *NMR Summary*, Minnesota Mining and Manufacturing Company) и Чемберлена (Chamberlain N. F. et al., *Nuclear Magnetic Resonance*, Esso Research and Engineering Company, Texas). Большое число данных опубликовал Нукада [Nukada K. et al., *Anal. Chem.*, **35**, 1892 (1963)]. В книге Джекмана и Стернхелла [4] также имеется обширный список химических сдвигов.

Другое применение первых двух таблиц приложения Б состоит в использовании данных таблицы на стр. 388 для вычисления химических сдвигов протонов с различными  $\alpha$ - и  $\beta$ -заместителями.

Методика вычислений по таблице на стр. 388 иллюстрируется следующими примерами:

$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ -\text{CH}- \\ \alpha\text{-OH} \\ 2(\beta\text{-CH}) \end{array}$	$\begin{array}{l} \delta \text{ 1,55 (незамещенный)} \\ + \text{ 2,20 } (\pm 0,10) \\ + \text{ 0,00} \\ \hline \delta \text{ 3,75 } (\pm 0,10) \text{ (выч.)} \\ \delta \text{ 3,69 (набл.)} \\ \hline \delta \text{ 1,20 (незамещенный)} \\ + \text{ 2,30 } (\pm 0,03) \\ + \text{ 0,13 } (\pm 0,03) \\ \hline \delta \text{ 3,63 } (\pm 0,06) \text{ (выч.)} \\ \delta \text{ 3,61 (набл.)} \end{array}$
--	---	--

Аналогично вычислены значения сдвигов для  $\beta, \beta'$ -дибромэтилового эфира:



Сравните эти результаты с результатами, полученными другим методом для соединения 6-5 (гл. 6), и с наблюдаемым спектром ЯМР в той же задаче.

- 1 М=метил
- 2 М=метилер
- 3 М=метин

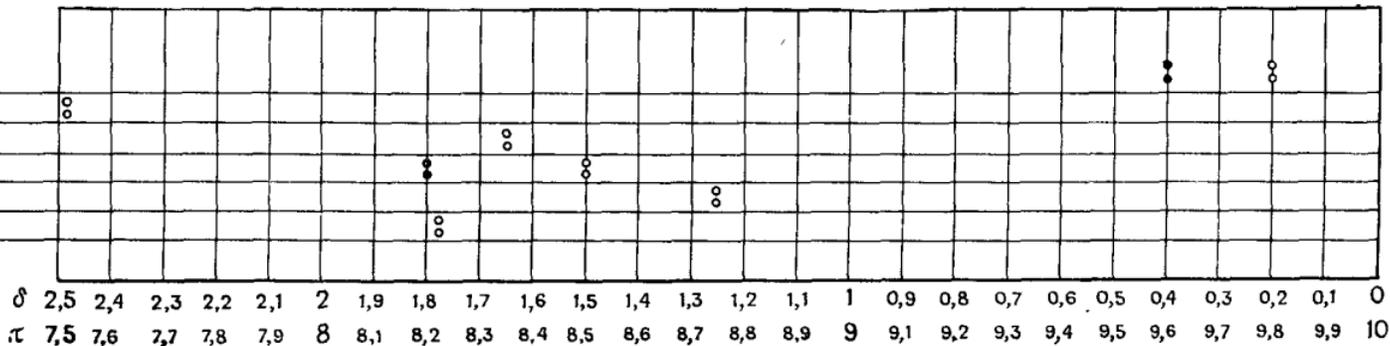
	CH			CH <sub>2</sub>		CH <sub>3</sub>																				
δ	2,5	2,4	2,3	2,2	2,1	2	1,9	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	1,1	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0
τ	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9	9	9,1	9,2	9,3	9,4	9,5	9,6	9,7	9,8	9,9	10

**Алифатические β-заместители**

M-C-Br
M-C-Cl
M-C-F
M-C-I
M-C-NR <sub>2</sub>
M-C-NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>
M-C-NφR
M-C-NHC(=O)R
M-C-NO <sub>2</sub>
M-C-OH
M-C-ON=O
M-C-OR
M-C-Oφ
M-C-OC(=O)R
M-C-OC(=O)φ
M-C-OC(=O)CF <sub>3</sub>
M-C-SR
M-C-SH
M-C-SS-R
M-C-SOR
M-C-SO <sub>2</sub> R
M-C-CH <sub>2</sub>
M-C-C=CR <sub>2</sub>
M-C-C≡CR
M-C-C≡N
M-C-φ
M-C-C(=O)R
M-C-C(=O)OR
M-C-C(=O)φ
M-C-C(=O)H
M-C-C(=O)-NR <sub>2</sub>

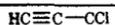
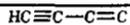
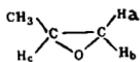
Алициклические соединения

Циклопропан  
 Циклобутан  
 Циклопентан  
 Циклогексан  
 Циклогептан  
 Адамантан







Ацетиленовые  
соединенияГетероциклические  
соединения

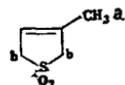
cba



ba



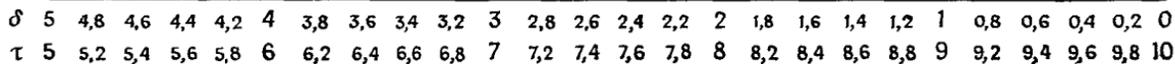
dcba

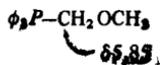
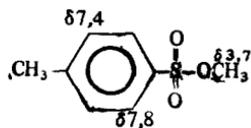
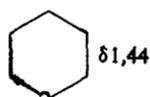
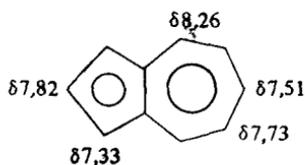
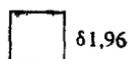
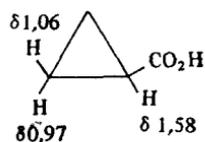
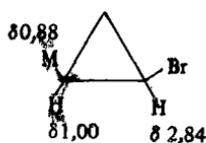
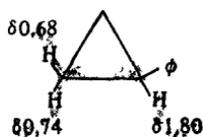
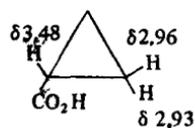
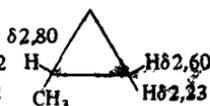
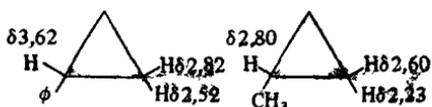


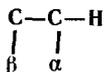
ba



ba





Влияние заместителей на химический сдвиг <sup>а</sup>

Заместитель	Тип атома водорода <sup>б</sup>	$\alpha$ -Сдвиг <sup>в</sup>	$\beta$ -Сдвиг
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ -\text{OC}-\text{R}, -\text{OC}-\text{OR} \\ -\text{OAr} \end{array}$	CH <sub>3</sub>	2,88(12) ± 0,08	0,38(16) ± 0,08
	CH <sub>2</sub>	2,98(13) ± 0,10	0,43(2) ± 0,03
	CH	3,43(2) ± 0,00	—
		(только сложные эфиры)	
—OH	CH <sub>3</sub>	2,50(1)	0,33(4) ± 0,05
	CH <sub>2</sub>	2,30(5) ± 0,03	0,13(4) ± 0,03
	CH	2,20(3) ± 0,10	— г
—Cl	CH <sub>3</sub>	2,43(1)	0,63(5) ± 0,05
	CH <sub>2</sub>	2,30(7) ± 0,08	0,53(4) ± 0,08
	CH	2,55(3) ± 0,10	0,03(1)
—Br	CH <sub>3</sub>	1,80(1)	0,83(4) ± 0,03
	CH <sub>2</sub>	2,18(7) ± 0,08	0,60(3) ± 0,08
	CH	2,68(3) ± 0,10	0,25(1)
—I	CH <sub>3</sub>	1,28(1)	1,23(3) ± 0,03
	CH <sub>2</sub>	1,95(4) ± 0,05	0,58(3) ± 0,05
	CH	2,75(3) ± 0,00	0,00(1)
—OR(R—насыщенная группа)	CH <sub>3</sub>	2,43(5) ± 0,03	0,33(2) ± 0,05
	CH <sub>2</sub>	2,35(5) ± 0,10	0,15(2) ± 0,03
	CH	2,00(1)	— г
Арил	CH <sub>3</sub>	1,40(10) ± 0,03	0,35(5) ± 0,03
	CH <sub>2</sub>	1,45(2) ± 0,03	0,58(2) ± 0,03
	CH	1,33(1)	—
—NRR'	CH <sub>3</sub>	1,30(5) ± 0,05	0,13(3) ± 0,05
	CH <sub>2</sub>	1,33(5) ± 0,13	0,13(3) ± 0,13
	CH	1,33(1)	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{CR}, \text{ где R—алкил, арил,} \\ \text{OH, OR}', \text{ H, CO или N} \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array}$	CH <sub>3</sub>	1,23(12) ± 0,08	0,18(1)
	CH <sub>2</sub>	1,05(12) ± 0,10	0,31(2) ± 0,05
	CH	1,05(1)	—
—C=C—	CH <sub>3</sub>	0,78(13)	—
	CH <sub>2</sub>	0,75(10)	0,10(1)
	CH	—	—
—C=C—C—R    X	CH <sub>3</sub>	1,08(7) ± 0,08	—

<sup>а</sup> Данные этой таблицы взяты из диссертации Т. Карфи (Гарвардский университет).

<sup>б</sup> Стандартные значения химических сдвигов: для CH<sub>3</sub>—δ 0,87, τ 9,13, для CH<sub>2</sub>—δ 1,20, τ 8,80, для CH—δ 1,55, τ 8,45.

<sup>в</sup> Число в скобках указывает на число примеров, использованных для определения химического сдвига.

<sup>г</sup> Пренебрежимо малый химический сдвиг.

Последовательность  $H_a H_c H_b H_a$

$\delta$  8 .8 .6 .4 .2 7 .8 .6 .4 .2 6 .8 .6 .4 .2 5 5 .8 .6 .4 .2 4 6  
 $\tau$  2 .2 .4 .6 .8 3 .2 .4 .6 .8 4 .2 .4 .6 .8 5 5 .2 .4 .6 .8 6  $\tau$

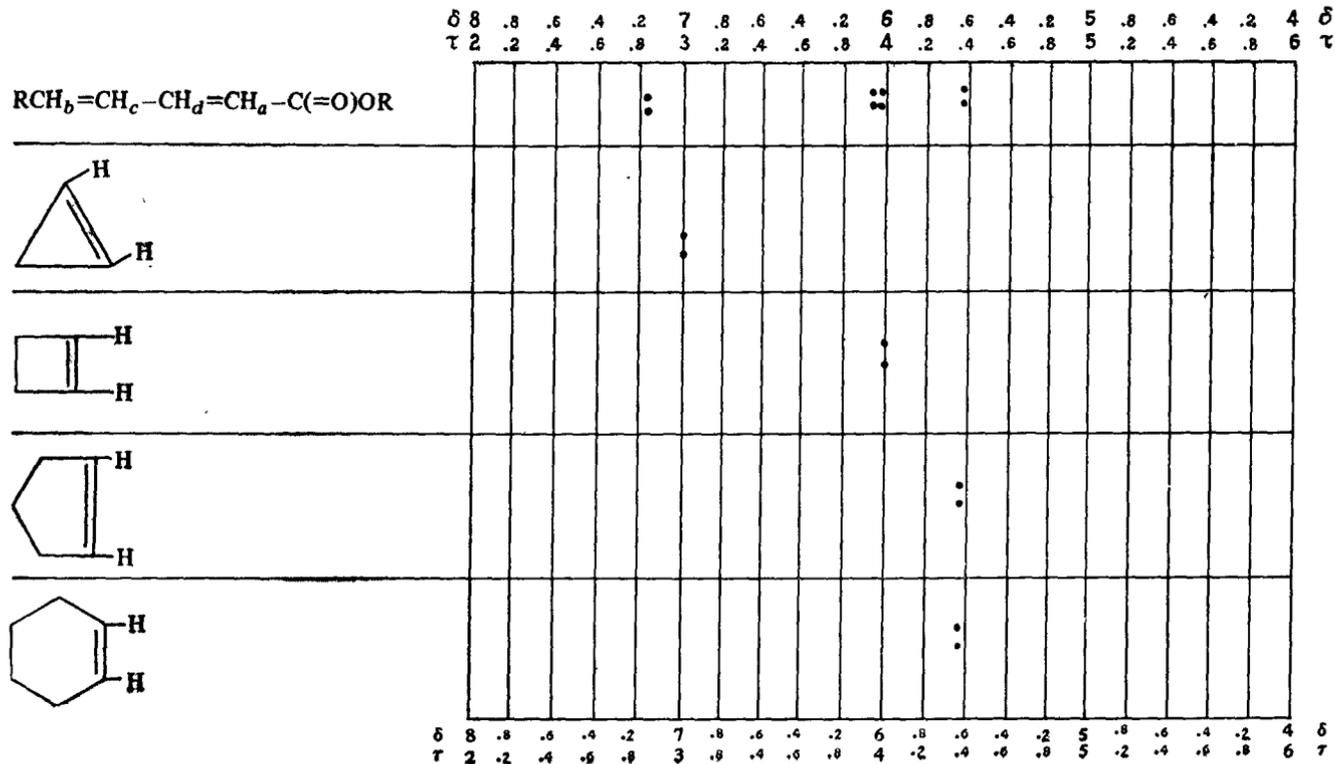
Структура	8	7	6	5	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8
<p>Олефины<sup>а</sup></p> $\begin{array}{c} H_a & & H_c \\ & \diagdown & / \\ & C=C \\ & / & \diagdown \\ H_b & & R \end{array}$																	
$\begin{array}{c} H_b & & H_c \\ & \diagdown & / \\ & C=C \\ & / & \diagdown \\ H_a & & Br \end{array}$																	
$\begin{array}{c} H_a & & H_c \\ & \diagdown & / \\ & C=C \\ & / & \diagdown \\ H_b & & Cl \end{array}$																	
$\begin{array}{c} H_a & & H_c \\ & \diagdown & / \\ & C=C \\ & / & \diagdown \\ H_b & & OR \end{array}$																	
$\begin{array}{c} H_a & & H_c \\ & \diagdown & / \\ & C=C \\ & / & \diagdown \\ H_b & & OC(=O)R \end{array}$																	

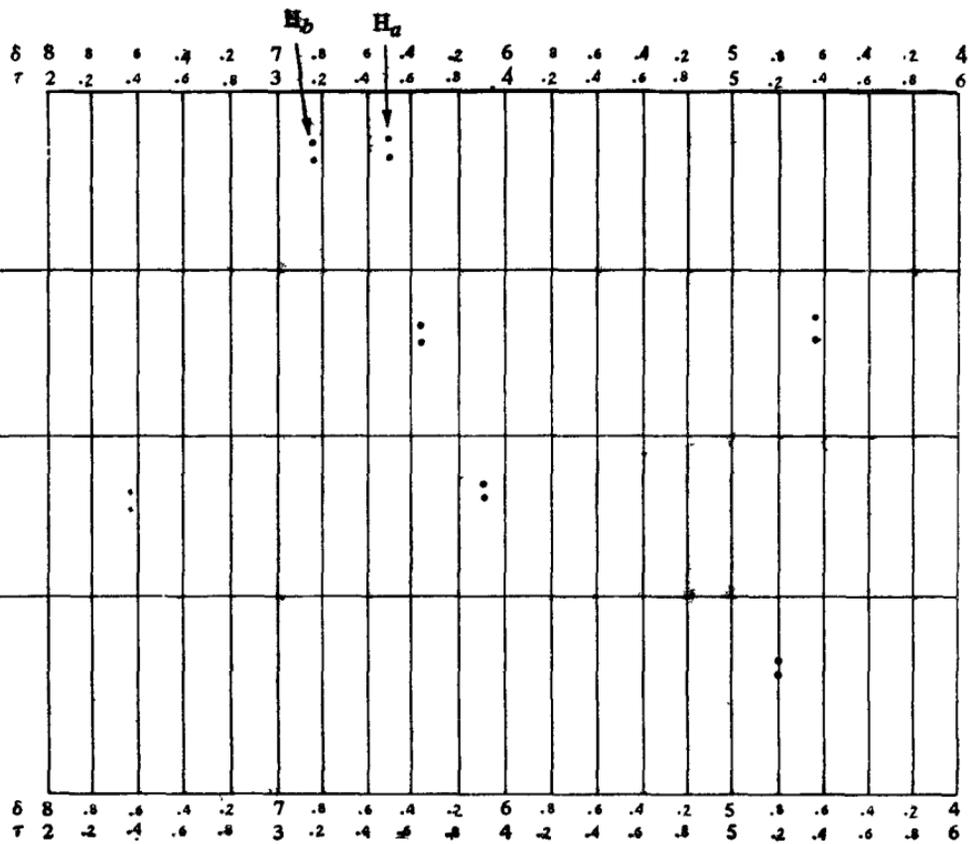
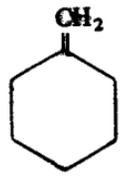
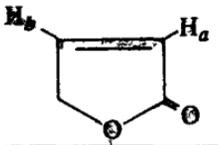
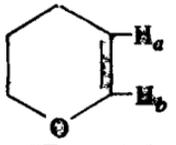
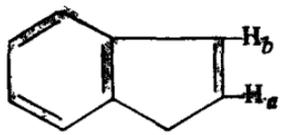
<sup>а</sup> В этой таблице приведены наблюдаемые химические сдвиги. Химические сдвиги для этих и родственных олефинов могут быть вычислены методом, данным в приложении Д для олефиновых протонов.





Последовательность  $H_d H_c H_b H_a$











## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### КОНСТАНТЫ ЭКРАНИРОВАНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ ПРОТОНОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ МЕТИЛЕНОВЫХ ГРУПП, СВЯЗАННЫХ С ДВУМЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Для того чтобы получить величину  $\tau$  для двузамещенной метиленовой группы, сумму соответствующих констант экранирования для X и Y необходимо вычесть из числа 9,77, которое является величиной  $\tau$  для метана. Так, для метиленовых протонов  $\phi$ -CH<sub>2</sub>-Br найдена следующая величина:

$$\begin{array}{r} \phi = 1,85 \\ \text{Br} = 2,33 \\ \hline 4,18 \end{array} \quad \begin{array}{r} - 9,77 \\ \hline 4,18 \\ \hline 5,59 \end{array} \quad (= \text{выч. } \tau \text{ для } -\text{CH}_2-)$$

Величины  $\delta$  получаются прибавлением суммы констант экранирования к 0,23. Для данного примера величина  $\delta$  равна

$$\begin{array}{r} + 0,23 \\ \hline 4,18 \\ \hline 4,41 \end{array}$$

X или Y	Константы экранирования	X или Y	Константы экранирования
-Br	2,33	-CH <sub>3</sub>	0,47
-Cl	2,53	-C=C	1,32
-I	1,82	-C≡C	1,44
-NR <sub>2</sub>	1,57	-φ	1,85
-NHCR	2,27	-CF <sub>2</sub>	1,21
 O		-CF <sub>3</sub>	1,14
-N <sub>3</sub>	1,97	-C≡N	1,70
-OH	2,56	O 	
-OR	2,36	-CR	1,70
-Oφ	3,23	O 	
O 		-C-φ	1,84
-OCR	3,13	OR	
O 		-C=O	1,55
-OS-R	3,13	 NR <sub>2</sub>	
O 		-C=O	1,59
-SR	1,64		

Константы экранирования были использованы для заполнения таблицы на стр. 398-399. Некоторые величины добавлены к первоначальному набору констант [18].

Величины  $\tau$  для метиленовых групп, связанных с двумя функциональными группами X—CH<sub>2</sub>—Y

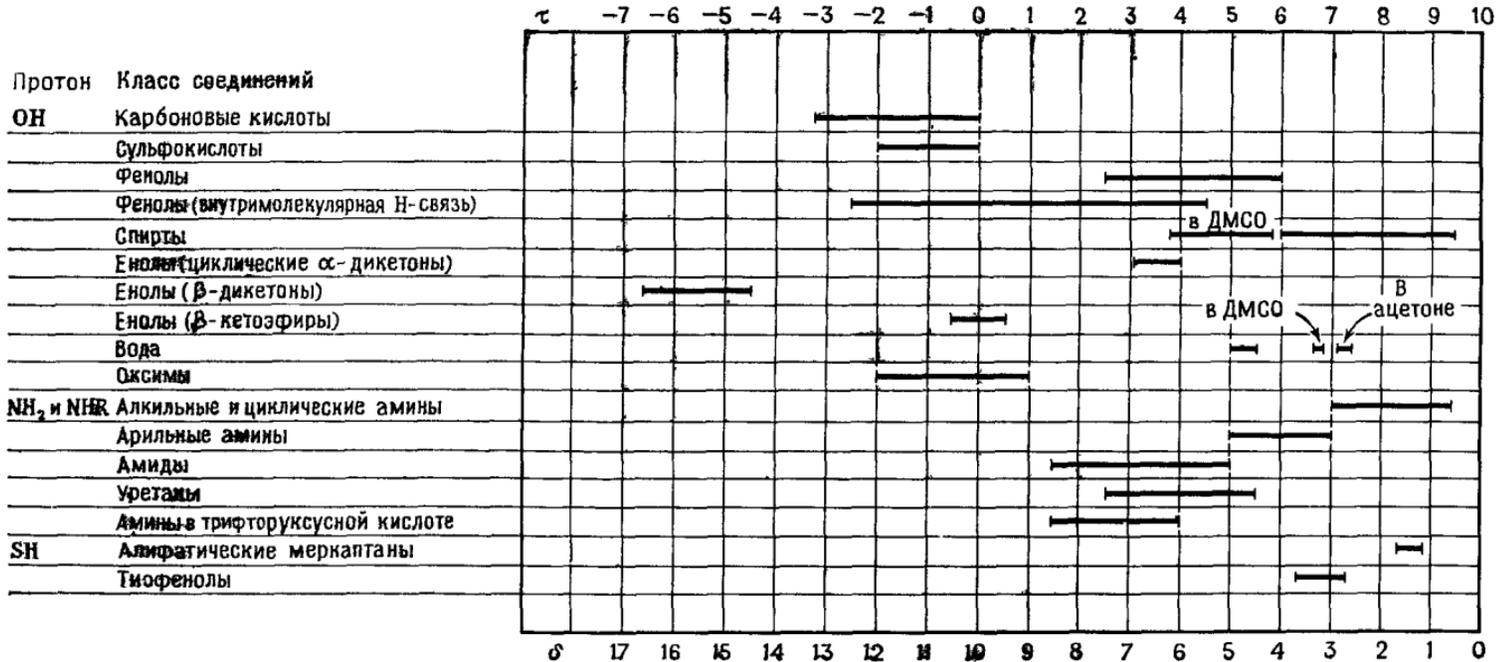
Функциональная группа	-Br	-Cl	-I	-NR <sub>2</sub>	-N <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-NHC R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C}\phi \end{array}$	-OH	-OR	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C}\phi \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-OC R} \end{array}$	-SR	-CH <sub>3</sub>	-C=C	-C≡C	$\phi$	-CF <sub>2</sub>	-CF <sub>3</sub>	-C≡N	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-COR} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CNR}_2 \end{array}$
-Br	5,06 5,11	4,84 4,91	5,62	5,87	5,47	5,17	5,60	4,88	5,08	3,64 4,21	4,31	5,80	6,57 6,97	6,07 6,12	6,10 6,00	5,65 5,59	6,24	6,30	5,74	5,74	6,30 5,89	6,08 5,85
-Cl		4,67 4,71	5,01 5,42	5,63	5,27	4,87	5,40	4,68 4,88	4,60 4,88	4,01	4,11	5,60	6,43 6,77	5,92	5,91 5,80	5,50 5,39	6,03	6,10	5,54	5,54	5,95 5,69	5,83 5,65
-I			6,10 6,13	6,38	5,98	5,68	6,11	5,39	5,59	4,84	4,94	6,31	6,80 7,48	6,13 6,63	6,51	6,10	6,74	6,44 6,81	6,35 6,25	6,25	6,40	6,35 6,36
-NR <sub>2</sub>				6,90 6,63	6,23	5,93	6,36	5,65	5,85	4,97	5,07	6,56	7,37 7,73	6,70 6,88	6,50 6,76	6,52 6,35	6,99	7,06	6,50	6,50	6,83 6,65	6,61
-N <sub>3</sub>					5,85	5,55	5,98	5,24	5,36	4,44	4,67	6,16	7,33	6,48	6,33	5,96	6,59	6,66	6,10	6,10	6,25	6,21
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-NHC R} \end{array}$						5,27	5,66	4,94	5,06	4,14	4,37	5,86	7,03	6,18	6,03	5,66	6,29	6,36	5,80	5,90 5,80	5,95	5,91
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C}\phi \end{array}$							6,09	5,37	5,57	4,70	4,80	6,29	7,46	6,61	6,49	6,08	6,72	6,79	6,23	6,23	6,38	6,34
-OH								5,45 4,65	4,85	3,98	4,08	5,57	6,30 6,74	5,87	5,72	5,42	5,99 5,99	6,07	5,51	5,51	5,66	5,62
-OR									5,45 5,05	4,18	4,28	5,77	6,60 6,94	6,05 6,09	5,97	5,30 5,56	6,20	5,27	5,80 5,71	5,71	5,87 5,78	5,82

-Oφ	3,31	3,41	4,90	6,07	5,22	5,10	5,10	5,33	5,40	4,84	4,84	4,91	5,55
							4,69						4,95
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-OCR} \end{array}$		3,54	5,00	5,75	5,32	5,29	4,92				5,58		
			6,17	6,17		5,20	4,79	5,43	5,46	4,90	4,90	5,09	5,05
-SR			6,49	7,47	6,92	6,69	6,32	6,92	6,99	6,43	6,43	6,58	6,54
			7,66	7,66	6,81	6,69	6,28						
-CH <sub>3</sub>				8,10	7,98	7,86	7,45	8,09	8,16	7,60	7,53	7,75	7,77
				8,83	7,98	7,86	7,45	8,09	8,16	7,60	7,60	7,75	7,71
-C=C				7,40	6,61	6,70	6,70			6,85		7,00	
				7,13	7,01	6,60	6,60	7,24	7,31	6,75	6,75	6,90	6,86
-C≡C					6,89	6,48	7,12	7,19	6,63	6,63	6,78	6,74	
							6,03	6,50	6,35	6,45	6,60		
							6,07	6,71	6,78	6,22	6,22	6,37	6,34
-CF <sub>2</sub>								7,37	7,42	6,88	6,88	7,01	6,97
-CF <sub>3</sub>									7,49	6,93	6,93	7,08	7,04
-C≡N										6,37	6,37	6,52	6,48
												6,40	6,48
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CR} \end{array}$												6,37	6,52
												6,65	6,63
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-COR} \end{array}$												6,67	6,63
													6,70
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-CNR}_2 \end{array}$													6,59

**Примечание** Верхнее число в каждой клетке — экспериментальная величина, нижнее число — вычисленная из констант экранирования. Даны только величины τ.

# ПРИЛОЖЕНИЕ Г

## ПРОТОНЫ, ПОДВЕРЖЕННЫЕ ВЛИЯНИЮ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

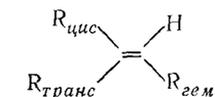


# ПРИЛОЖЕНИЕ Д

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ДЛЯ ОЛЕФИНОВЫХ ПРОТОНОВ

Таблица А

Формула и константы заместителей ( $Z_i$ ) для химического сдвига  
замещенных этиленов в  $CCl_4$



$$\delta_{\text{H}} = 5,28 + \sum_i Z_i$$

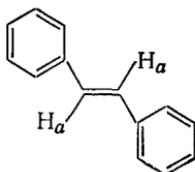
Заместитель R	$Z_i$			Заместитель R	$Z_i$		
	гем	цис	транс		гем	цис	транс
—H	0	0	0	—C=O	1,03	0,97	1,21
—Алкил	0,44	—0,26	—0,29	—C=N	1,37	0,93	0,35
—Циклический алкил	0,71	—0,33	—0,30	—C=O	1,10	1,41	0,99
—CH <sub>2</sub> O, —CH <sub>2</sub>	0,67	—0,02	—0,07	—C=O	1,18	—1,06	—1,28
—CH <sub>2</sub> S	0,53	—0,15	—0,15	—OR, R <sup>в</sup> (алифат.)	1,14	—0,65	—1,05
—CH <sub>2</sub> Cl, —CH <sub>2</sub> Br	0,72	0,12	0,07	—OCOR	2,09	—0,40	—0,67
—CH <sub>2</sub> N	0,66	—0,05	—0,23	—Ароматический	1,35	0,37	—0,10
—C≡C	0,50	0,35	0,10	—Cl	1,00	0,19	0,03
—C≡N	0,23	0,78	0,58	—Br	1,04	0,40	0,55
—C=C <sup>а</sup>	0,98	—0,04	—0,21	—N	0,69	—1,19	—1,31
—C=C <sup>б</sup>	1,26	0,08	—0,01	—N	2,30	—0,73	—0,81
—C=O <sup>а</sup>	1,10	1,13	0,81	—SR	1,00	—0,24	—0,04
—C=O <sup>б</sup>	1,06	1,01	0,95	—SO <sub>2</sub>	1,58	1,15	0,95
—COOH <sup>а</sup>	1,00	1,35	0,74				
—COOH <sup>б</sup>	0,69	0,97	0,39				
—COOR <sup>а</sup>	0,84	1,15	0,56				
—COOR <sup>б</sup>	0,68	1,02	0,33				

<sup>а</sup> Для отдельной группы, сопряженной с рассматриваемой связью C=C.

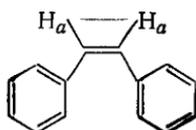
<sup>б</sup> Для группы, сопряженной с рассматриваемой двойной связью и дополнительным заместителем.

<sup>в</sup> Группа R содержит ненасыщенность в сопряжении с рассматриваемой двойной связью.

Примеры.

*транс*-Стильбен. $\delta_{H_a}$  (эксп.): 6,99 м. д. (CCl<sub>4</sub>)Для каждого  $H_a$ :

$$\delta_{\text{выч}} = 5,28 + 1,35 (Z_i, \text{ gem для аромат.}) + 0,37 (Z_i, \text{ цис для аромат.}) = 7,00$$

*цис*-Стильбен: $\delta_{H_a}$  (эксп.): 6,55 м д. (CHCl<sub>3</sub>)

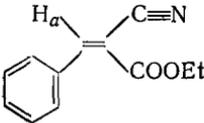
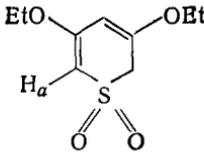
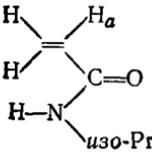
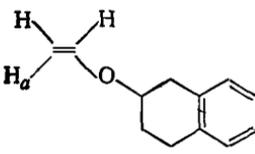
$$\delta_{\text{выч}} = 5,28 + 1,35 (Z_i, \text{ gem для аромат.}) + (-0,10) (Z_i, \text{ транс для аромат.}) = 6,53$$

Таблица Б

Вероятность (в %) попадания химического сдвига, рассчитанного по табл. А, в интервал  $\Delta\delta$  (разность вычисленного и наблюдаемого химических сдвигов). Расчет основан на 1070 измерениях

$\Delta\delta$ , м. д.	%
0,10	51,0
0,15	73,3
0,20	86,3
0,30	96,3
0,45	99,6

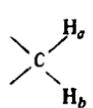
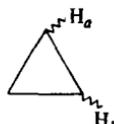
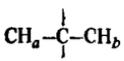
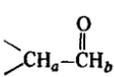
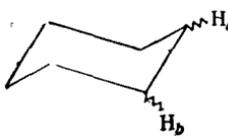
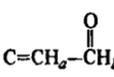
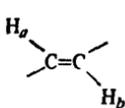
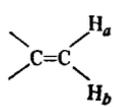
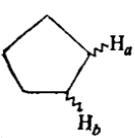
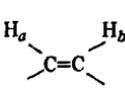
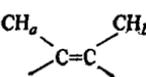
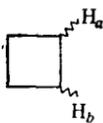
Особые системы, для которых  $\Delta\delta$  (разность между вычисленным и наблюдаемым сдвигами) больше, чем 0,45 (см. табл. А приложения)

Система	Растворитель	$\delta H_a$ (эксп.)	$\delta H_a$ (выч.)
	$CDCl_3$	8,22	7,74
	$CDCl_3$	5,20	5,79
	$CDCl_3$	6,14	6,65
	$CCl_4$	4,76	4,22

Источник: Pascual C., Meier J., Simon W., *Helv. Chim. Acta*, 49, 164 (1966).

# ПРИЛОЖЕНИЕ Е

## КОНСТАНТЫ ПРОТОННОГО СПИН-СПИНОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ<sup>a</sup> (АБСОЛЮТНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ<sup>b</sup>)

Тип структуры	$J_{ab}$ , Гц	Характерное значение $J_{ab}$ , Гц	Тип структуры	$J_{ab}$ , Гц	Характерное значение $J_{ab}$ , Гц
 $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (свободное вращение)	0 - 30	12 - 15	 (цис или транс)	2-8	3-5
	0-1	0		4-10	5
				1-3	2-3
акс.- акс.	6-14	8-10		5-8	6
акс.- экв.	0-5	2-3		12-18	17
экв.- экв.	0-5	2-3		0-3	0-2
	0-7	4-5		6-12	10
(цис или транс)				0-3	1-2
	6-10	8			
(цис или транс)					

Тип структуры	$J_{ab}$ Гц	Характерное значение $J_{ab}$ Гц	Тип структуры	$J_{ab}$ Гц	Характерное значение $J_{ab}$ Гц
	4-10	7		$J(1-2)$ $J(1-3)$ $J(2-3)$ $J(3-4)$ $J(2-4)$ $J(2-5)$	2-3 2-3 2-3 3-4 1-2 1 5-2,5
	0-3	1,5		$J(4-5)$ $J(2-5)$ $J(2-4)$ $J(4-6)$	4-6 1-2 0-1 ?
	0-3	2		$J(4-5)$ $J(2-5)$ $J(2-4)$	3-4 1-2 ~0
	9-13	10	Протон-фтор		
$CH_2-C\equiv CH_b$	2-3				44-81
$-CH_2-C\equiv C-CH_b-$	2-3				3-25
	3-чл цикл 4-чл цикл 5-чл цикл 6-чл цикл 7-чл цикл 8-чл цикл	0,5-2,0 2,5-4,0 5,1-7 0 8,8-11,0 9-13 10-13			0
	$J(орто)$ $J(мета)$ $J(пара)$	6-10 1-3 0-1	9 3 ~0		1-8
	$J(2-3)$ $J(3-4)$ $J(2-4)$ $J(3-5)$ $J(2-5)$ $J(2-6)$	5-6 7-9 1-2 1-2 0-1 0-1	5 8 1,5 1,5 1 ~0		12-40
	$J(2-3)$ $J(3-4)$ $J(2-4)$ $J(2-5)$	1,3-2,0 3,1-3,8 0-1 1-2	1,8 3,6 ~0 1,5		0 6-10 и 5-6 и 2
	$J(2-3)$ $J(3-4)$ $J(2-4)$ $J(2-5)$	4,9-6,2 3,4-5,0 1,2-1,7 3,2-3,7	5,4 4,0 1,5 3,4	Протон-фосфор	
$(CH_3)_3PO$	13,4		180-200		
$CH_3-C-P$	10-18		630-707		
$-C-CH_2-P$	0,5-13	$(CH_3)_3P$	2,7		

а Составлено фирмой «Вариан» б Знаки типичных констант взаимодействия можно найти в приложениях к книге Бовея [1]

# ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

## СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЯДЕР<sup>а</sup>

Изотоп	Частота ЯМР (в МГц) для поля с напряженностью 10 кГс	Содержание естественного изотопа, %	Относительная чувствительность при постоянном поле	Магнитный момент, $\mu$	Спиновое число, $I$	Электрический квадрупольный момент, $e \cdot 10^{-24}$ см <sup>2</sup>
<sup>1</sup> H	42,576	99,9844	1,000	2,79268	$\frac{1}{2}$	—
<sup>2</sup> H	6,5357	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$9,64 \cdot 10^{-2}$	0,85739	1	$2,77 \cdot 10^{-3}$
<sup>3</sup> H	45,414	—	1,21	2,9788	$\frac{1}{2}$	—
<sup>10</sup> B	4,575	18,83	$1,99 \cdot 10^{-2}$	1,8005	3	$7,4 \cdot 10^{-2}$
<sup>11</sup> B	13,660	81,17	0,165	2,6880	$\frac{3}{2}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$
<sup>12</sup> C	—	98,9	—	—	0	—
<sup>13</sup> C	10,705	1,108	$1,59 \cdot 10^{-2}$	0,70220	$\frac{1}{2}$	—
<sup>14</sup> N	3,076	99,635	$1,01 \cdot 10^{-3}$	0,40358	1	$7,1 \cdot 10^{-2}$
<sup>15</sup> N	4,315	0,365	$1,04 \cdot 10^{-3}$	-0,28304	$\frac{1}{2}$	—
<sup>16</sup> O	—	99,76	—	—	0	—
<sup>17</sup> O	5,772	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$2,91 \cdot 10^{-2}$	-1,8930	$\frac{5}{2}$	$-4,0 \cdot 10^{-3}$
<sup>19</sup> F	40,055	100	0,834	2,6273	$\frac{1}{2}$	—
<sup>28</sup> Si	—	92,28	—	—	0	—
<sup>29</sup> Si	8,458	4,70	$7,85 \cdot 10^{-2}$	-0,55548	$\frac{1}{2}$	—
<sup>30</sup> Si	—	3,02	—	—	0	—
<sup>31</sup> P	17,236	100	$6,64 \cdot 10^{-2}$	1,1305	$\frac{1}{2}$	—
<sup>32</sup> S	—	95,06	—	—	0	—
<sup>33</sup> S	3,266	0,74	$2,26 \cdot 10^{-3}$	0,64274	$\frac{3}{2}$	-0,053
<sup>34</sup> S	—	4,2	—	—	0	—
<sup>35</sup> Cl	4,172	75,4	$4,71 \cdot 10^{-3}$	0,82091	$\frac{3}{2}$	$-7,9 \cdot 10^{-3}$
<sup>37</sup> Cl	3,472	24,6	$2,72 \cdot 10^{-3}$	0,68330	$\frac{3}{2}$	$-6,21 \cdot 10^{-2}$
<sup>79</sup> Br	10,667	50,57	$7,86 \cdot 10^{-2}$	2,0991	$\frac{3}{2}$	0,34
<sup>81</sup> Br	11,499	49,43	$9,84 \cdot 10^{-2}$	2,2626	$\frac{3}{2}$	0,28
<sup>127</sup> I	8,519	100	$9,35 \cdot 10^{-2}$	2,7937	$\frac{5}{2}$	-0,75

<sup>а</sup> Таблицы спектров ЯМР, составленные фирмой «Вариан», 4-е издание, 1964 г.

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Гиромагнитные отношения ( $\gamma_N$ ) некоторых ядер

Ядро	$\gamma_N$ , рад/(с·Гс)
$^1\text{H}$	26,753
$^{13}\text{C}$	6,728
$^{15}\text{N}$	-2,712
$^{19}\text{F}$	25,179
$^{29}\text{Si}$	-5,319
$^{31}\text{P}$	10,840
$^2\text{D}$	4,107
$^7\text{Li}$	10,398
$^{14}\text{N}$	1,934
$^{17}\text{O}$	-3,628
$^{23}\text{Na}$	7,081
$^{33}\text{S}$	2,054
$^{35}\text{Cl}$	2,624
$^{37}\text{Cl}$	2,184
$^{39}\text{K}$	1,250

# УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Поглощение света веществом в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра зависит от электронной структуры молекулы. Поглощение энергии — квантовый процесс, в котором электроны переходят с орбиталей основного состояния на орбитали возбужденных состояний с более высокими энергиями. Для многих соединений электронные переходы соответствуют дальней УФ-области спектра, в которой трудно вести измерения, и поэтому практическое применение УФ-спектроскопии чаще всего ограничено сопряженными системами.

Однако избирательность УФ-поглощения является большим достоинством: характеристические группы могут быть определены в молекулах, сложность которых меняется в широких пределах. Значительная часть относительно сложной молекулы может быть прозрачна в УФ-области, и поэтому спектр получается сходным со спектром гораздо более простой молекулы. Так, спектр мужского гормона тестостерона очень похож на спектр окиси мезитила. Поглощение в обеих молекулах обусловлено сопряженной еноновой структурой.

Подробное теоретическое рассмотрение происхождения электронных спектров выходит за рамки данной книги. Нашей задачей скорее является установление корреляций между спектрами и структурой, которые могут быть использованы химиком-органиком. Однако минимум теории, необходимый для проведения этих корреляций, будет изложен.

УФ-спектр представляет собой графическую зависимость интенсивности поглощения (пропускания или оптической плотности, рис. 1) от длины волны или частоты. Нередко результаты измерений выражаются графической зависимостью молярного коэффициента погашения ( $\epsilon_{\max}$ ) или его десятичного логарифма ( $\lg \epsilon_{\max}$ ) от длины волны (рис. 1 и 1а). Преимущество использования молярного коэффициента погашения как меры интенсивности поглощения состоит в том, что интенсивность относится к одному и тому же числу поглощающих частиц. В гл. 6 и 7 использовано табличное представление данных измерений УФ-спектров.

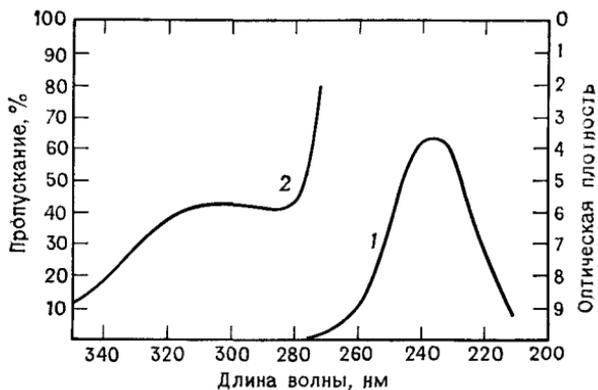


Рис. 1 УФ-спектр окиси мезитила в 95%-ном этиловом спирте.

1—полоса перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$ , концентрация  $6,29 \cdot 10^{-5}$  моль/л; 2—полоса перехода  $n \rightarrow \pi^*$ , концентрация  $6,29 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

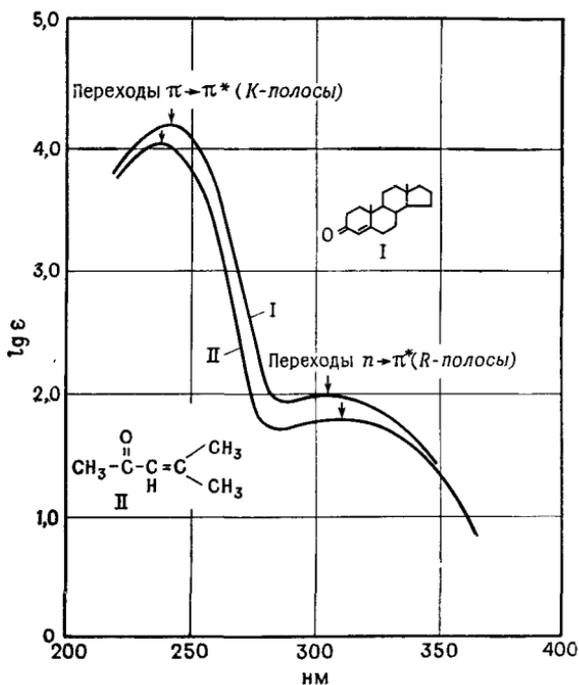


Рис. 1а. УФ-поглощение холестаен-4-она-3 (кривая I) и окиси мезитила (кривая II).

Теории и интерпретации УФ-спектров посвящено много книг и обзоров [1—11]. Для химика-органика наиболее полезными являются две книги: Штерна и Тиммонса [1] и Скотта [2]. Последняя рекомендуется химикам, работающим в области производных соединений. Руководство Джаффе и Орчина [3] — превосходное введение в теорию, которое может представить интерес как для спектроскопистов, так и для химиков-органиков. Существует ряд справочников по УФ-спектрам и поглощению [12—22]. Химикам-органикам особенно полезны «Стандартные спектры» Садтлера [12] и периодическое издание «Данные по электронным спектрам» [13—15].

## II. ТЕОРИЯ

УФ-область электромагнитного спектра показана на рис. 2. Длины волн в этой области обычно выражают в нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-7} \text{ см}$ ) или ангстремах ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ). Иногда используются и волновые числа ( $\bar{\nu} = \text{см}^{-1}$  \*). Химиков главным образом интересует область от 200 до 380 нм, называемая ближней (или кварцевой) УФ-областью. Воздух в этой области прозрачен, и в ней легко работать с кварцевой оптикой. Атмосферное поглощение (в частности, кислорода. — *Прим ред.*) начинается около 200 нм и распространяется в область более коротких волн, которая доступна для вакуумной УФ-спектроскопии.

Полная энергия молекулы является суммой энергий ее связей или суммой электронной, колебательной и вращательной энергий. Величина этих энергий убывает в следующем порядке:  $E_{\text{эл}}$ ,  $E_{\text{кол}}$  и  $E_{\text{вр}}$ . Энергия, поглощенная в УФ-области, изменяет электронную энергию молекулы, возбуждая ее валентные электроны. При этом электрон переходит с заполненной молекулярной орбитали (обычно с несвязывающей  $p$ - или связывающей  $\pi$ -орбитали) на следующую орбиталь с более высокой энергией (разрыхляющую  $\pi^*$ - или  $\sigma^*$ -орбиталь). Разрыхляющие орбитали отмечаются звездочкой. Так, переход электрона со связывающей  $\pi$ -орбитали на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь обозначается как  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

Физический смысл понятия «разрыхляющая орбиталь» легко объясняется при рассмотрении поглощения этилена в УФ-области. В основном состоянии двойная связь этилена осуществляется парой связывающих  $\sigma$ -электронов и парой связывающих  $\pi$ -электронов. При поглощении УФ-излучения вблизи 165 нм один из связывающих  $\pi$ -электронов переходит на следующую

---

\* В настоящее время имеется тенденция к переходу на  $\text{см}^{-1}$ . Этот вопрос обсуждается в книге Штерна и Тиммонса [1]. — *Прим. ред.*



Р и с. 2. Электромагнитный спектр.

орбиталь с более высокой энергией — на разрыхляющую  $\pi^*$ -орбиталь \*). Орбитали, занимаемые  $\pi$ -электронами в основном и возбужденном состояниях, изображены на рис. 3.

Заштрихованные объемы показывают области максимальной электронной плотности. Видно, что разрыхляющий  $\pi$ -электрон больше не вносит ощутимого вклада в силовую постоянную связи углерод — углерод. Фактически он нейтрализует связь, обусловленную оставшимся невозбужденным  $\pi$ -электроном. Олефиновая связь в возбужденном состоянии в значительной степени приобретает характер одинарной связи.

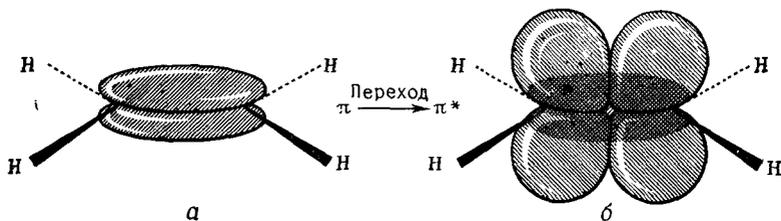
Соотношение между энергией, поглощенной при электронном переходе ( $\Delta E$ ), и частотой ( $\nu$ ), длиной волны ( $\lambda$ ) и волновым числом ( $\tilde{\nu}$ ) излучения, вызвавшего этот переход, имеет вид

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h\tilde{\nu}c,$$

где  $h$  — постоянная Планка и  $c$  — скорость света. Величина поглощенной энергии зависит от разности энергий между основным и возбужденным состояниями; чем меньше эта разность, тем при больших длинах волн происходит поглощение. Избыточная энергия может вызывать диссоциацию или ионизацию молекулы. Энергия возбужденного состояния может выделяться в виде тепла или света. Испускание энергии в виде света приводит к флуоресценции или фосфоресценции.

Поскольку электронная энергия молекулы квантована, спектр поглощения, возникающий при отдельном электронном переходе, должен состоять из одиночной линии. Но такая линия не

\*) Это не следует понимать буквально, как переход одного электрона. Фактически происходит просто перераспределение электронной плотности (всех электронов), т. е. распределение одного типа ( $\pi$ -орбиталь) переходит в другой ( $\pi^*$ -орбиталь). См. рис. 3. — *Прим. ред.*

Рис. 3.  $\pi$ - и  $\pi^*$ -Орбитали.

**а** — связывающая  $\pi$ -орбиталь. Оба  $\pi$ -электрона находятся на связывающей орбитали. Узловая плоскость связывающей  $\pi$ -орбитали совпадает с плоскостью молекулы; **б** — разрыхляющая  $\pi^*$ -орбиталь. Один  $\pi$ -электрон находится на связывающей орбитали, а другой — на разрыхляющей. Разрыхляющая  $\pi^*$ -орбиталь имеет дополнительную узловую плоскость, перпендикулярную к плоскости молекулы и делящую связь С—С пополам.

наблюдается, так как на электронные уровни накладываются вращательные и колебательные подуровни. Спектры простых молекул в газовой фазе представляют собой ряд полос, состоящий из большого числа узких линий так называемой вращательной структуры, которая наблюдается только при высоком разрешении. Каждая полоса получается в результате перехода молекулы из данной комбинации колебательных и вращательных уровней основного электронного состояния на соответствующую комбинацию уровней в возбужденном состоянии. Схематически это показано на рис. 4, на котором колебательные уровни обозначены  $v_0, v_1, v_2$  и т. д. При обычных температурах большинство молекул будет находиться на нулевом колебательном уровне ( $Gv_0$ ) основного электронного состояния; следовательно, с этого уровня и осуществляются многие электронные переходы. В более сложных молекулах с большим числом атомов множество колебательных уровней и близость их расположения приводят к тому, что отдельные полосы сливаются и получается широкая полоса поглощения (подробнее см. [41—44]. — *Прим. ред.*).

Основными характеристиками электронной полосы поглощения являются ее положение и интенсивность. Положение максимума полосы соответствует длине волны такого излучения, энергия которого равна энергии, необходимой для электронного перехода. Интенсивность поглощения зависит главным образом от двух факторов: вероятности взаимодействия между энергией излучения и электронной системой, переходящей из основного состояния в возбужденное, и полярности возбужденного состояния. Вероятность перехода пропорциональна квадрату момента перехода. Момент перехода (или дипольный момент перехода) связан с изменением распределения электронной плотности при возбуждении. Тогда чем больше момент перехода, тем интенсивнее поглощение. Поглощение с  $\epsilon_{\max} > 10^4$  принято считать интенсивным; слабому поглощению соответствуют величины

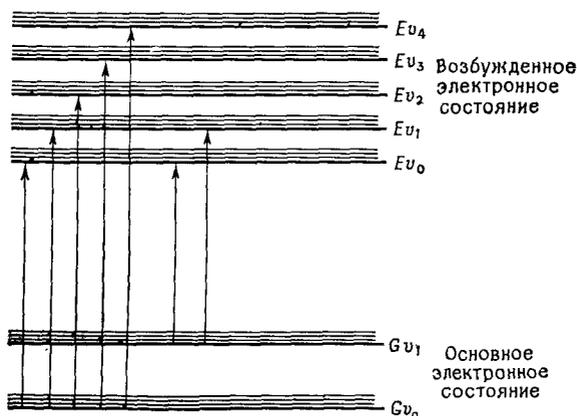


Рис. 4. Диаграмма энергетических состояний двухатомной молекулы.

$\epsilon_{\max} < 10^3$ . Переходы с малой вероятностью называются «запрещенными». Интенсивность поглощения может быть выражена через пропускание ( $T$ ), определяемое как

$$T = \frac{I}{I_0},$$

где  $I_0$  — интенсивность излучения, падающего на образец, а  $I$  — интенсивность излучения, вышедшего из образца. Более удобное выражение интенсивности поглощения получается из закона Бугера — Ламберта — Бера, который устанавливает связь между пропусканием, толщиной образца и концентрацией поглощающих частиц. Эта зависимость имеет вид

$$\lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} = kcb = A,$$

где  $k$  — постоянная, характеризующая растворенное вещество,  $c$  — концентрация растворенного вещества,  $b$  — длина пути света в образце,  $A$  — оптическая плотность \*).

Когда концентрация  $c$  выражена в моль/л, а длина пути света в образце  $b$  — в сантиметрах, предыдущее выражение приобретает вид

$$A = \epsilon cb.$$

Величина  $\epsilon$ , известная как молярный коэффициент погашения \*) вещества, ранее называлась молярным коэффициентом экстинкции [23].

\*) По спектральной номенклатуре см. примечания в гл. 1 на стр. 16 и 17. — Прим. ред.

Если концентрация  $c$  растворенного вещества выражена в г/л, то можно записать

$$A = abc,$$

где  $a$  — коэффициент погашения\*) вещества, связанный с молярным коэффициентом погашения соотношением

$$e = aM,$$

где  $M$  — молекулярный вес растворенного вещества.

Интенсивность полосы поглощения в УФ-спектре обычно выражается как молярный коэффициент погашения в максимуме:  $\epsilon_{\max}$  или  $\lg \epsilon_{\max}$ . Когда состав поглощающего вещества неизвестен, интенсивность поглощения можно представить как

$$E_{1\text{ см}}^{1\%} = \frac{A}{cb},$$

где  $c$  — концентрация в граммах на 100 мл,  $b$  — длина пути света в образце (в см).

Теперь необходимо дать определения некоторых терминов, которые часто используются при обсуждении электронных спектров.

**Хромофор.** Ковалентно ненасыщенная группа, обуславливающая электронное поглощение (например,  $C=C$ ,  $C=O$  и  $NO_2$ ).

**Ауксохром.** Насыщенная группа, которая, будучи присоединенной к хромофору, изменяет как длину волны, так и интенсивность максимума поглощения (например,  $OH$ ,  $NH_2$  и  $Cl$ ).

**Батохромный сдвиг.** Сдвиг поглощения в сторону более длинных волн вследствие замещения или влияния растворителя (красный сдвиг).

**Гипсохромный сдвиг.** Сдвиг поглощения в сторону более коротких волн вследствие замещения или влияния растворителя (синий сдвиг).

**Гиперхромный эффект.** Увеличение интенсивности поглощения.

**Гипохромный эффект.** Уменьшение интенсивности поглощения.

Характер поглощения органических молекул в УФ-области зависит от происходящих электронных переходов и влияния атомного окружения на эти переходы. В табл. I приведены типы электронных орбиталей и переходы, связанные с УФ-поглощением.

Типичные УФ-спектры (зависимость  $\lg \epsilon$  от  $\lambda$ ) изображены на рис. 1а. Заметим, что спектр относительно простого модель-

\*) По спектральной номенклатуре см. примечания в гл. 1 на стр. 16 и 17. — Прим. ред.

Таблица I

Таблица типов электронных орбиталей и переходов

Тип электронной орбитали	Пример	Электронный переход	$\lambda_{\text{max}}$ нм	$\epsilon_{\text{max}}$	По- лоса <sup>a</sup> [4,24]
$\sigma$	Этан	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	—	—
$n$	Вода	$n \rightarrow \sigma^*$	167	7 000	—
	Метанол	$n \rightarrow \sigma^*$	183	500	—
	Гексантиол-1	$n \rightarrow \sigma^*$	224	126	—
	<i>n</i> -Бутилиодид	$n \rightarrow \sigma^*$	257	486	—
$\pi$	Этилен	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10 000	—
	Ацетилен	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6 000	—
$n$ и $\pi$	Ацетон	$\pi \rightarrow \pi^*$	Около 150	—	—
		$n \rightarrow \sigma^*$	188	1 860	—
		$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R
$\pi-\pi$	Бутадиен-1,3	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21 000	K
	Гексатриен-1,3,5	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	35 000	K
$\pi-\pi$ и $n$	Акролен	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11 500	K
		$n \rightarrow \pi^*$	315	14	R
Ароматическая $\pi$	Бензол	Ароматиче- ский $\pi \rightarrow \pi^*$	Около 180	60 000	$E_1$
		То же	Около 200	8 000	$E_2$
		»	255	215	B
Ароматическая $\pi-\pi$	Стирол	»	244	12 000	K
		»	282	450	B
Ароматическая $\pi-\sigma$ (сверх- сопряженная)	Толуол	»	208	2 460	$E_2$
		»	262	174	B
Ароматическая $\pi-\pi$ и $n$	Ацетофенон	»	240	13 000	K
		Ароматиче- ский $\pi \rightarrow \pi^*$	278	1 110	B
		$n \rightarrow \pi^*$	319	50	R
Ароматическая $\pi-n$ (ауксо- хромная)	Фенол	Ароматиче- ский $\pi \rightarrow \pi^*$	210	6 200	$E_2$
		То же	270	1 450	B

<sup>a</sup> R-полоса от немецкого radikalartig; K-полоса от немецкого konjugierte; B-полоса от английского benzenoid—бензольная; E-полоса от английского ethylenic—этиленовая [4,24].

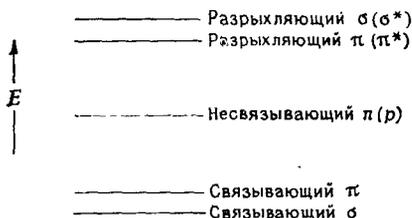


Рис. 4а. Общая картина электронных энергетических уровней.

ного соединения — окиси мезитила похож на спектр более сложного стероида. Усложнение структуры молекулы обычно приводит к усложнению ЯМР-, ИК- и масс-спектров; рис. 1а показывает, что в случае УФ-спектров это необязательно.

Относительная энергия различных переходов приведена на рис. 4а. Хотя на шкале не показаны изменения энергии, легко видеть, например, что переход  $n \rightarrow \pi^*$  требует меньше энергии, чем  $\pi \rightarrow \pi^*$  или  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Для обозначения УФ-полос поглощения применяется несколько систем записи (см. приложение 1 в ссылке [3]). Наиболее простым представляется использование буквенных обозначений электронных переходов, предложенных Буверенных [24], как показано в табл. I и описано ниже.

Переходы  $n \rightarrow \pi^*$  отдельных хромофорных групп, таких, как карбонильная или нитрогруппа, запрещены, и соответствующие полосы (называемые также  $R$ -полосами) [4, 24] характеризуются низкими молярными коэффициентами погашения — обычно  $\epsilon_{\max} < 100$ . Эти полосы, кроме того, характеризуются гипсохромным (синим) сдвигом, наблюдаемым при увеличении полярности растворителя. Они часто сохраняются в спектре, когда изменение в структуре молекулы приводит к возникновению дополнительных полос в коротковолновой области. В этом случае полоса перехода  $n \rightarrow \pi^*$  смещается в длинноволновую область, но она может быть перекрыта более интенсивными полосами.

Полосы, относящиеся к переходам  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $K$ -полосы), проявляются в спектрах молекул с  $\pi - \pi$ -сопряженными структурами, таких, как бутадиев или окись мезитила. Такое же поглощение наблюдается в спектрах ароматических молекул, содержащих хромофорный заместитель, — стироле, бензальдегиде или ацетофеноне. Эти переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  характеризуются высоким молярным коэффициентом погашения:  $\epsilon_{\max} > 10\,000$ .

По влиянию изменения полярности растворителя можно отличать переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $K$ -полосы) в сопряженных ди- или полиеновых системах от аналогичных переходов в еноновых системах. Переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  в ди- и полиеновых системах не реаги-

руют заметно на изменение полярности растворителя, так как двойные связи в углеводородах неполярны. Однако при увеличении полярности растворителя полоса перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  енонов претерпевает батохромный сдвиг, часто сопровождающийся увеличением интенсивности. Причиной красного сдвига является, по-видимому, понижение энергетического уровня возбужденного состояния, обусловленное диполь-дипольным взаимодействием и водородной связью.

*В-Полосы* (бензоидные полосы) характерны для спектров ароматических и гетероароматических молекул. В спектре бензола имеется широкая полоса поглощения, состоящая из множества полос тонкой структуры в области 230—270 нм ( $\epsilon$  наиболее интенсивного пика,  $\epsilon_{\max}$ , около 230). Тонкая структура электронного перехода возникает в результате участия колебательных подуровней. Когда к ароматическому кольцу присоединена хромофорная группа, *В-полосы* наблюдаются при больших длинах волн, чем более интенсивные полосы переходов  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Например, в спектре стирола полоса перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  наблюдается при  $\lambda_{\max} = 244$  нм ( $\epsilon_{\max} 12\,000$ ), а *В-полоса* — при  $\lambda_{\max} = 282$  нм ( $\epsilon_{\max} 450$ ). Когда полоса перехода  $n \rightarrow \pi^*$  проявляется в спектре ароматического соединения, в котором имеются полосы переходов  $\pi \rightarrow \pi^*$  (включая *В-полосы*), полоса перехода  $n \rightarrow \pi^*$  смещается в длинноволновую область. В спектрах замещенных ароматических соединений характерная тонкая структура *В-полос* может отсутствовать. Тонкая структура также часто исчезает при использовании полярных растворителей.

*Е-Полосы* (этиленовые полосы), подобно *В-полосам*, характерны для ароматических структур. Полосы  $E_1$  и  $E_2$  бензола наблюдаются соответственно около 180 и 200 нм. Ауксохромное замещение смещает  $E_2$ -полосу в ближнюю УФ-область, хотя во многих случаях она может и не проявиться при длинах волн свыше 210 нм. При ауксохромном замещении свободная пара электронов гетероатома участвует в  $\pi$ -электронной системе кольца, способствуя переходу  $\pi \rightarrow \pi^*$  и вызывая тем самым красное смещение *Е-полос*. Молярный коэффициент погашения *Е-полос* обычно находится в пределах 2000—14 000.

Батохромно смещенная  $E_2$ -полоса в многоядерных ароматических соединениях обуславливает, вероятно, интенсивные полосы с тонкой структурой. При появлении *Е-полос* в результате ауксохромного замещения *В-полосы* смещаются в длинноволновую область и их интенсивность часто увеличивается. Молекулы, в которых происходит хромофорное замещение с более сложным сопряжением, например бензилиденацетон, дают спектры как с *Е-*, так и с *К-полосами*; *В-полосы* перекрыты смещенными *К-полосами*.

### III. АППАРАТУРА

Современный регистрирующий фотоэлектрический спектрофотометр состоит из пяти основных элементов: 1) источника излучения, 2) монохроматора, 3) фотометра, 4) кюветного отделения и 5) приемника. Оптическая схема типичного двухлучевого прибора представлена на рис. 5.

#### Источник излучения

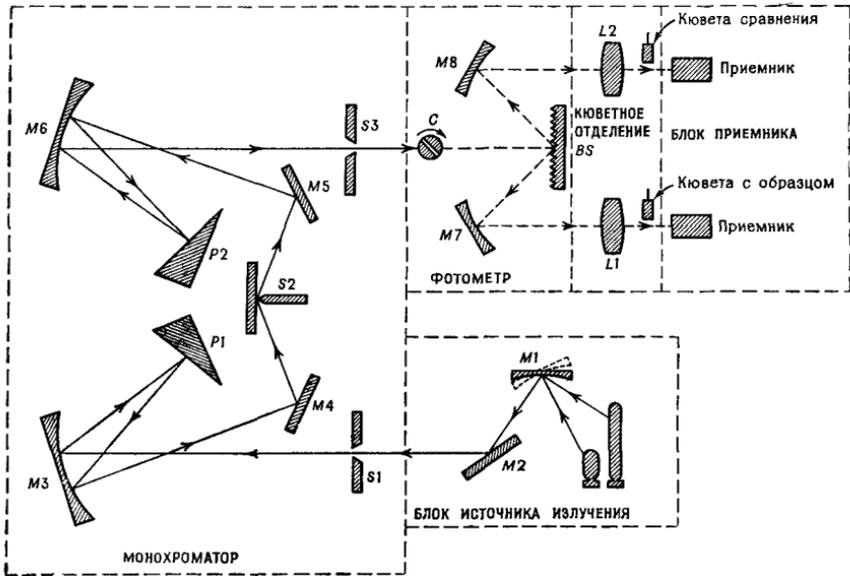
Источником излучения в УФ-области спектра является водородная разрядная лампа. В тех случаях, когда нужно исследовать поглощение в видимой области, водородная лампа может быть заменена вольфрамовой лампой накаливания. Для того чтобы свет, испускаемый любым источником, сфокусировать на входную щель ( $S_1$ ) монохроматора, используется поворачивающееся зеркало  $M_1$ .

#### Монохроматор

Излучение источника света разлагается на составляющие его длины волн с помощью двойного монохроматора\*). Свет, проходящий через входную щель  $S_1$ , коллимируется в параллельный пучок сферическим зеркалом  $M_3$ , которое направляет его на кварцевую призму  $P_1$ . После прохождения призмы  $P_1$  луч света отражается от ее задней зеркальной грани и еще раз проходит через призму. Диспергирование происходит при прямом и обратном ходе. Луч, который выходит из  $P_1$ , проектируется на промежуточную щель  $S_2$  зеркалами  $M_3$  и  $M_4$ . Поскольку диспергирующая призма искривляет изображение прямой щели, входная щель  $S_1$  изогнута в обратную сторону таким образом, чтобы полностью скомпенсировать это искривление, вызванное прохождением первой части двойного монохроматора. Таким образом, изображение, попадающее на промежуточную щель  $S_2$ , уже прямое. Щель  $S_2$  состоит из одного фиксированного ножа щели, расположенного перпендикулярно к зеркалу. Вторым краем щели является его изображение в зеркале. Зеркало щели  $S_2$  обращает распределение света в луче таким обра-

---

\*) Следует отметить, что приведенная схема двойного монохроматора мало распространена. В настоящее время химики-органики обычно пользуются более простыми одинарными монохроматорами, собранными по автоколлимационной схеме (схема Литтрова), где диспергирующим элементом служит призма или дифракционная решетка. См., например, [1, 41]. — *Прим. ред.*



Р и с. 5 Оптическая схема двухлучевого УФ-спектрофотометра.

зом, что кома \*), возникающая в первом монохроматоре, компенсируется при прохождении второго. Оптический путь через второй монохроматор ( $M5$ ,  $M6$  и  $P2$ ) является зеркальным отражением пути в первом.

Обе призмы  $P1$  и  $P2$  поворачиваются одновременно. Длина волны излучения, которое попадает на выходную щель  $S3$ , определяется углом поворота призмы. Поворотный механизм призмы соединен с регистрирующим барабаном. Двойной монохроматор имеет два преимущества: он удваивает дисперсию и уменьшает рассеянный свет. Рассеянный свет содержит нежелательные длины волн, попадающие на выходную щель  $S3$ . Для компенсации кривизны, возникающей во втором монохроматоре, щель  $S3$  также искривлена.

### Фотометр

Монохроматический свет после выходной щели  $S3$  прерывается модулятором  $C$  и расщепляется светоделительным устройством  $BS$  на два пучка — пучок образца и пучок сравнения. Эти

\*) Погрешность (абберация) оптической системы, при которой изображение точки предмета, не лежащей на оптической оси, имеет вид вытянутого и неравномерно освещенного пятна — комы (в переводе с немецкого «кома» — запятая). — *Прим. перев.*

пучки, отразившись от светоделителя, направляются зеркалами М7 и М8 через линзы L1 и L2 в кюветное отделение. Линзы служат для улучшения параллельности лучей, проходящих через кюветное отделение. Для пропускания УФ-излучения используется кварцевая оптика.

### Кюветное отделение

В кюветном отделении пучки постепенно сужаются по направлению к приемнику. Кюветы небольшого размера обычно размещаются как можно ближе к приемнику.

Приемниками излучения служат фотоумножители, которые защищаются от воздействия чрезмерно яркого света автоматическими шторками, закрывающими приемник, когда кюветное отделение открывается.

### Приемник

Излучение, попадающее в блок приемников, фокусируется на отдельные фотоумножители\*), в которых возникает напряжение, пропорциональное энергии падающего излучения. Если в канале образца энергия поглощается, то возникает напряжение, нарушающее равновесие; это напряжение уравнивается эквивалентным напряжением, снимаемым с проволочного потенциометра. Перо самописца перемещается одновременно с контактами потенциометра. Когда используется линейный потенциометр, спектр регистрируется как зависимость пропускания от длины волны. Поскольку оптическая плотность  $A$  равна  $\lg \frac{1}{T}$ , использование потенциометра с сопротивлением, меняющимся по логарифмическому закону, позволяет проводить регистрацию в линейном масштабе по отношению к оптической плотности.

## IV. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦА

Обычно УФ-спектры поглощения исследуются либо в газовой фазе, либо в растворе.

Существуют различные кварцевые кюветы для съемки спектров в газовой фазе. Эти кюветы снабжены кранами для ввода и вывода газа. Длина оптического пути бывает от 0,1 до 100 мм. Кюветы могут также иметь рубашку, через которую циркулирует термостатирующая жидкость.

---

\*) Подобная схема с двумя фотоумножителями не очень стабильна. —  
Прим. ред.

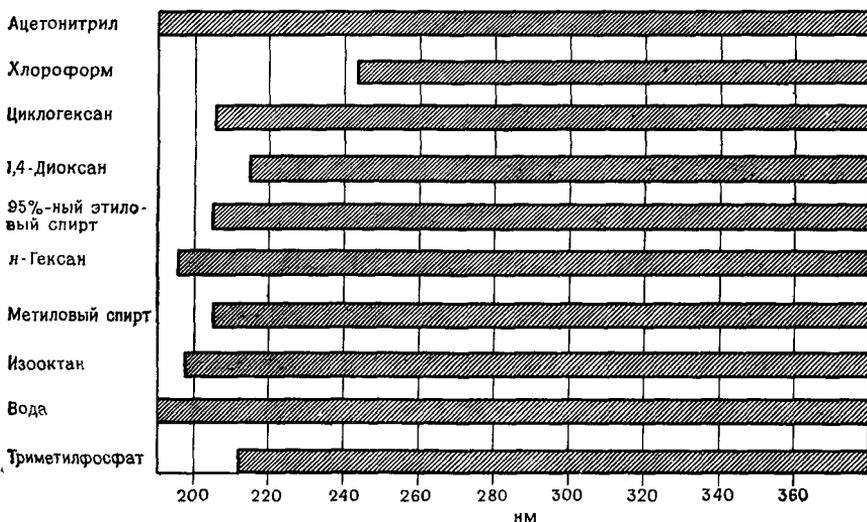


Рис. 6. Прозрачность растворителей (рабочая) в ближней УФ-области.

Толщина кювет, используемых для регистрации спектров растворов, меняется от 1 до 10 см. Обычно используются квадратные кварцевые кюветы толщиной 1 см. Для их заполнения требуется около 3 мл раствора. Для уменьшения длины пути и объема раствора в кварцевых кюветах толщиной 1 см применяются вкладыши. Существуют также кюветы малого объема с длиной пути 1 см. Когда количество раствора ограничено, можно использовать микрокюветы; при этом для уменьшения потери энергии рекомендуется использовать конденсор.

Для приготовления раствора берется точная навеска образца и доводится до определенного объема в мерной колбе. Затем удаляются аликвотные части и образец дополнительно разбавляется до тех пор, пока не будет достигнута требуемая концентрация. Чистота кювет имеет огромное значение. Между последовательными измерениями кюветы должны быть обмыты несколько раз растворителем и проверены на поглощение. Для удаления следов предыдущего образца кюветы необходимо мыть мощным средством или горячей азотной кислотой.

Для УФ-области спектра пригодны многие растворители. Наиболее распространенные растворители — циклогексан, 95%-ный этиловый спирт, 1,4-диоксан. Циклогексан, очищенный от примесей ароматических и непредельных углеводородов фильтрованием через активированный силикагель, прозрачен вплоть до 210 нм. Ароматические соединения, особенно многоядерные, обычно растворимы, и в их спектрах, как правило, имеется

тонкая структура, если в качестве растворителя используется циклогексан. В более полярных растворителях эта структура часто отсутствует.

Когда требуется более полярный растворитель, отдается предпочтение 95%-ному этиловому спирту. Обычно используется продажный спирт, но абсолютный этанол должен быть очищен от бензола, используемого при его приготовлении. Последние следы бензола удаляются тщательной фракционной перегонкой [25] или при помощи препаративной газовой хроматографии. Нижняя граница пропускания этанола находится около 210 нм.

1,4-Диоксан можно очистить перегонкой над натрием. Загрязняющий его бензол удаляется добавлением метанола с последующей отгонкой азеотропной смеси бензола и метанола [19]. 1,4-Диоксан прозрачен примерно до 220 нм.

В настоящее время продается много «спектрально чистых» растворителей, используемых для спектрального анализа в УФ-области. Их спектры свободны от мешающих полос поглощения в заштрихованных областях, показанных на рис. 6. Выбираемый растворитель должен быть инертен по отношению к растворяемому веществу. Например, спектры альдегидов нежелательно снимать в спиртах. Фотохимические реакции могут быть обнаружены по изменению спектров поглощения во времени (после облучения УФ-светом в спектрофотометре).

## У. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Из теории электронных спектров известно, что способность органического соединения поглощать УФ-излучение определяется его электронной структурой. В следующих разделах будут рассмотрены характеристические полосы поглощения основных электронных структур и влияние на них геометрии молекул и замещения.

### Соединения, содержащие только $\sigma$ -электроны

Насыщенные углеводороды содержат исключительно  $\sigma$ -электроны. Поскольку энергия, требуемая для осуществления перехода  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , имеет величину порядка 185 ккал/моль и доступна только в дальней (вакуумной) УФ-области, насыщенные углеводороды прозрачны в ближней УФ-области спектра.

### Насыщенные соединения, содержащие $n$ -электроны

Насыщенные соединения, в состав которых входят гетероатомы, такие, как кислород, азот, сера или галогены, содержат кроме  $\sigma$ -электронов несвязывающие ( $n$ - или  $p$ -) электроны. Пе-

реход  $n \rightarrow \sigma^*$  требует меньше энергии, чем  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (см рис. 4а), но многие соединения этого класса остаются прозрачными в ближней УФ-области спектра.

Спирты и простые эфиры поглощают при длинах волн, меньших чем 185 нм. Однако, когда эти соединения используются в качестве растворителей, а следовательно, при больших толщинах поглощающего слоя, их предел работы ограничивается областью 200—220 нм.

Сульфиды, дисульфиды, тиолы, амины, бромиды и иодиды могут слабо поглощать в ближней УФ-области. Часто поглощение проявляется только как плечо или перегиб, и поэтому его значение для идентификации веществ весьма сомнительно.

Данные по поглощению некоторых насыщенных соединений, содержащих гетероатомы, представлены в табл. II.

Таблица II

Поглощение насыщенных соединений, содержащих гетероатомы  
(переход  $n \rightarrow \sigma^*$ )

Соединение	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$	Растворитель
Метиловый спирт	177	200	Гексан
Ди- <i>n</i> -бутилсульфид	210	1200	Этиловый спирт
	229 (s)		
Ди- <i>n</i> -бутилдисульфид	204	2089	» »
	251	398	
Гексантиол-1	224 (s)	126	Циклогексан
Триметиламин	199	3950	Гексан
N-Метилпиперидин	213	1600	Эфир
Хлористый метил	173	200	Гексан
Бромистый <i>n</i> -пропил	208	300	»
Иодистый метил	259	400	»

s — плечо или перегиб

### Соединения, содержащие $\pi$ -электроны (хромофоры)

Основные параметры поглощения ряда соединений, содержащих одну изолированную хромофорную группу, представлены в табл. III. Во всех соединениях имеются  $\pi$ -электроны, а многие содержат также несвязывающие электронные пары. Сравнение приведенных данных показывает, что многие из изолированных хромофорных групп сильно поглощают в дальней УФ-области при отсутствии поглощения в ближней. Эти группы, содержащие как  $\pi$ -, так и  $n$ -электроны, могут претерпевать три перехода:

Таблица III

## Поглощение изолированных хромофоров

Хромофорная группа	Система	Пример	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$	Переход	Растворитель
Этиленовая	RCH=CHR	Этилен	165	15 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
			193	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	
Ацетиленовая	R—C≡C—R	Ацетилен	173	6 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	»
Карбонильная	RR <sub>1</sub> C=O	Ацетон	188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$	n-Гексан
			279	15	$n \rightarrow \pi^*$	
Карбонильная	RHC=O	Ацетальдегид	290	16	$n \rightarrow \pi^*$	Гептан
Карбоксильная	RCOOH	Уксусная кислота	204	60	$n \rightarrow \pi^*$	Вода
Амидная	RCO <sub>2</sub> H	Ацетамид	< 208	—	$n \rightarrow \pi^*$	—
Азотинная	C=N—	Ацетоксим	190	5 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Вода
			< 160	—	$\pi \rightarrow \pi^*$	
Нитрильная	—C≡N	Ацетонитрил	< 160	—	$\pi \rightarrow \pi^*$	—
Азо	—N=N—	Азотан	347	4,5	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
Нитрозо	—N=O	Нитрозобутан	300	100	$n \rightarrow \pi^*$	Эфир
			665	20		
Нитратная	—ONO <sub>2</sub>	Этилнитрат	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
			271	18,6		
Нитро	—N(=O) <sub>2</sub>	Нитрометан	271	18,6	$n \rightarrow \pi^*$	Спирт
			218,5	1 120		
Нитритная	—ONO	Амилнитрит	346,5 <sup>a</sup>	1 120	$n \rightarrow \pi^*$	Петролейный эфир
			210	1 500	$n \rightarrow \pi^*$	
Сульфоксидная	S=O	Циклогексилметил-сульфоксид	210	1 500	$n \rightarrow \pi^*$	Спирт
Сульфоновая	S(=O) <sub>2</sub>	Диметилсульфон	< 180	—	$n \rightarrow \pi^*$	—

<sup>a</sup> Наиболее интенсивный пик группы полос тонкой структуры.

$n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$ . Поглощение изолированных хромофоров в ближней УФ-области связано с запрещенным переходом  $n \rightarrow \pi^*$ , энергия которого мала.

### Этиленовый хромофор

Изолированный этиленовый хромофор вызывает интенсивное поглощение, которое почти всегда находится в дальней УФ-области. Поглощение связано с переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Этилен в газовой фазе поглощает при 165 нм ( $\epsilon_{\max}$  10 000). Вторая полоса около 200 нм приписывается переходу двух  $\pi$ -электронов на  $\pi^*$ -орбитали [3]. Интенсивность поглощения олефинов мало зависит от растворителя из-за неполярной природы олефиновой связи.

Алкильное замещение в исходном соединении сдвигает поглощение в длинноволновую область. Батохромный эффект постепенно возрастает с увеличением числа алкильных заместителей. Двойная связь, экзоциклическая по отношению к двум кольцам, поглощает около 204 нм. Батохромный сдвиг, обусловленный алкильным замещением, возникает из-за сверхсопряжения, при котором  $\sigma$ -электроны алкильной группы проявляют достаточную подвижность, чтобы взаимодействовать с хромофорной группой.

Присоединение гетероатома, содержащего несвязывающую электронную пару, к этиленовой связи вызывает батохромный сдвиг. В этом отношении наиболее эффективны атомы азота и серы, которые поглощают в ближней УФ-области спектра. Метилвинилсульфид, например, поглощает при 228 нм ( $\epsilon_{\max}$  8000).

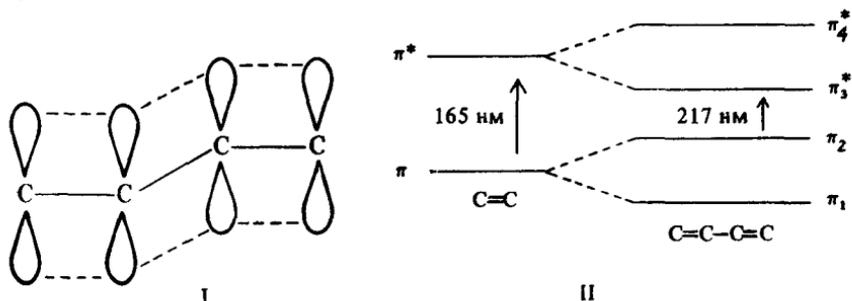
Характер поглощения циклических моноолефинов сходен с ациклическими соединениями, причем размеры цикла слабо влияют на поглощение.

Когда две или больше этиленовых связей находятся в одной молекуле и изолированы одна от другой по крайней мере одной метиленовой группой, поглощение этой молекулы наблюдается в той же области, что и для одного этиленового хромофора. Интенсивность поглощения пропорциональна числу изолированных хромофорных групп в молекуле.

В спектре алленов, содержащих структурный элемент  $C=C=C$ , проявляется интенсивная полоса поглощения в дальней УФ-области около 170 нм с плечом с длинноволновой стороны, иногда расширяющимся в ближнюю УФ-область.

Отдельная олефиновая связь имеет два энергетических уровня (две  $\pi$ -орбитали — одну связывающую и одну разрыхляющую). В молекулах сопряженных диенов, таких, как бутadiен-1,3, для которого допускается плоское строение, происходит

эффективное перекрывание  $\pi$ -орбиталей, приводящее к  $\pi - \pi$ -сопряженной системе (I).



В бутадиене (II) это перекрывание или взаимодействие способствует возникновению двух новых энергетических уровней. Так, переход  $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$  бутадиена bathochromно сдвинут относительно перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  этилена. В сопряженной системе существуют и другие возможные переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Их интенсивность зависит от «разрешенности» переходов [3].

В спектре ациклических сопряженных диенов имеются интенсивные полосы переходов  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $K$ -полосы) в области 215—230 нм. Бутадиен-1,3 поглощает при 217 нм ( $\epsilon_{\max}$  21 000). Дальнейшее сопряжение в триенах с открытой цепью и полиенах приводит к дополнительному bathochromному сдвигу, сопровождающемуся увеличением интенсивности поглощения. Спектры полиенов характеризуются тонкой структурой, особенно в тех случаях, когда они сняты в парах или неполярных растворителях. Данные по поглощению некоторых сопряженных олефинов представлены в табл. IV.

Bathochromный эффект алкильного замещения в бутадиене-1,3 понятен из данных для 2,3-диметилбутадиена-1,3.

Таблица IV

## Поглощение сопряженных олефинов

Соединение	Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ ( $K$ -полоса)		Растворитель
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$	
Бутадиен-1,3	217	21 000	Гексан
2,3-Диметилбутадиен-1,3	226	21 400	Циклогексан
Гексатриен-1,3,5	253	~ 50 000	Изооктан
	263	52 500	
	274	~ 50 000	
	256	8 000	
Циклогексадиен-1,3	256	8 000	Гексан
Циклопентадиен-1,3	239	3 400	»

В тех случаях, когда возможны *цис*- и *транс*-изомеры, *транс*-изомер поглощает при большей длине волны и с большей интенсивностью (табл. XIX). Это различие проявляется сильнее при увеличении длины цепи сопряжения. Для наиболее эффективного перекрывания  $\pi$ -орбиталей и облегчения перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  требуется плоская система. Вероятнее всего, из двух изомеров *цис*-изомер в результате стерических эффектов (см. ниже обсуждение стильбена) имеет неплоскую конформацию. Повышенная интенсивность поглощения *транс*-изомера связана с большей результирующей величиной момента перехода при возбуждении молекулы.

### Правила Вудварда

Вудвард предложил эмпирический метод предсказания батохромного эффекта при алкильном замещении в бутадиене-1,3 [26, 27]. Эти правила могут быть сформулированы следующим образом:

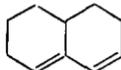
1. Каждая алкильная или циклоалкильная группа, присоединенная к исходному диену (бутадиену-1,3), сдвигает поглощение на 5 нм в длинноволновую область.

2. Возникновение экзоциклической двойной связи приводит к дополнительному батохромному сдвигу на 5 нм, причем, если связь экзоциклическа по отношению к двум циклам, сдвиг будет иметь величину 10 нм. Например, для 2,3-диметилбутадиена-1,3 вычисленная величина  $\lambda_{\max} = 217 + (2 \times 5) = 227$  нм, а наблюдаемая  $\lambda_{\max} = 226$  нм.

Данные табл. IV свидетельствуют о заметном батохромном смещении и уменьшении интенсивности поглощения для сопряженной моноциклической диеновой системы по сравнению с бутадиеном-1,3. Бутадиен существует преимущественно в *s-транс*- (трансоидной) конформации, в то время как для циклических диенов возможна только *s-цис*- (цисоидная) конформация\*). Причина батохромного сдвига в цисоидной структуре, возникающей при циклизации, неясна. Уменьшение интенсивности объяснить легче, так как момент перехода циклической или гомоаннулярной системы меньше, чем момент перехода ациклической или гетероаннулярной системы.



Гомоаннулярная



Гетероаннулярная

\*) Буква *s* перед *цис* и *транс* указывает, что рассматриваются конформации относительно центральной простой (single) связи. В отечественной литературе для обозначения таких конформаций обычно употребляются названия «цисоидная» и «трансоидная». — *Прим. перев.*

Гетероаннулярные и ациклические диены обычно имеют величину молярного коэффициента погашения в интервале 8000—20 000, тогда как для гомоаннулярных диенов эта величина лежит в интервале 5000—8000.

Правила для предсказания поглощения гомо- и гетероаннулярных систем связаны главным образом с работой Физера [29]. Эти правила обобщены в табл. V. Для таких кросс-сопря-

Таблица V

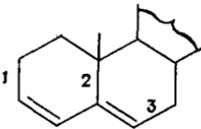
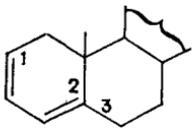
## Правила для расчета поглощения диенов [2]

Исходное значение для гетероаннулярного диена	214
гомоаннулярного диена	253
Инкременты для сопряженной двойной связи	+30
алкильного заместителя или связи цикла	+5
экзоциклической двойной связи	+5
полярных групп: OAc	+0
OAlk	+6
SAlk	+30
Cl, Br	+5
N(Alk) <sub>2</sub>	+60
поправки на растворитель	+0

$\lambda_{\text{выч}}$  равно общей сумме

женных полиеновых систем, как , данные табл. V не дают хорошей корреляции.

Ценность этих правил для структурного исследования природных соединений очевидна из двух примеров:

1	Холестадиен-3,5	2	Холестадиен-2,4
			
214 (исходное значение) +15(связи цикла 1,2,3) +5(1 экзоциклическая связь C=C)		253 (исходное значение) +15(связи цикла 1,2,3) +5(1 экзоциклическая связь C=C)	
Выч. $\lambda_{\text{max}} = 234$ нм Набл. $\lambda_{\text{max}} = 235$ нм ( $\epsilon_{\text{max}} 19000$ )		Выч. $\lambda_{\text{max}} = 273$ нм Набл. $\lambda_{\text{max}} = 275$ нм ( $\epsilon_{\text{max}} 10000$ )	

Приведенные примеры иллюстрируют типичное сильно повышенное значение молярного коэффициента погашения гетероаннулярного (трансoidного) диена по сравнению с гомоаннулярным (цисoidным).

### Ацетиленовый хромофор

Поглощение ацетиленового хромофора носит более сложный характер, чем этиленового. В УФ-спектре ацетилена проявляется относительно слабая полоса при 173 нм, возникающая в результате перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$ . В сопряженных полиинах имеются две основные полосы в ближней УФ-области, которые характеризуются тонкой структурой. Коротковолновая полоса крайне интенсивна и обусловлена переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Типичные данные по поглощению сопряженных полиинов приведены в табл. VI.

Таблица VI

Поглощение сопряженных полиинов

	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$
Гексадиин-2,4	—	—	227	360
Октатриин-2,4,6	207	135 000	268	200
Декатетраин-2,4,6,8	234	281 000	306	180

### Карбонильный хромофор

Карбонильная группа содержит кроме двух  $\sigma$ -электронов пару  $\pi$ -электронов и две пары несвязывающих ( $n$  или  $p$ ) электронов. Насыщенные кетоны и альдегиды имеют три полосы поглощения, две из которых наблюдаются в дальней УФ-области. Переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  сопровождается сильным поглощением вблизи 150 нм; переход  $n \rightarrow \sigma^*$  вызывает поглощение около 190 нм. Третья полоса ( $R$ -полоса) проявляется в ближней УФ-области (270—300 нм);  $R$ -полоса малоинтенсивна ( $\epsilon_{\max} < 30$ ) и возникает в результате запрещенного перехода слабосвязанного  $n$ -электрона на  $\pi^*$ -орбиталь — наиболее низкую из незанятых орбиталей карбонильной группы. При увеличении полярности растворителя  $R$ -полосы смещаются в коротковолновую сторону. Ацетон поглощает при 279 нм в  $n$ -гексане; в воде  $\lambda_{\max} = 264,5$  нм. Смещение в коротковолновую сторону обусловлено водородной связью, которая понижает энергию  $n$ -орбитали. Это смещение может быть использовано как мера прочности водородной связи.

**Насыщенные кетоны и альдегиды.** Данные по поглощению некоторых насыщенных кетонов и альдегидов представлены в табл. VII.

Таблица VII

## Поглощение насыщенных альдегидов и кетонов

Соединение	Переход $n \rightarrow \pi^*$ ( $R$ -полоса)		Растворитель
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$	
Ацетон	279	13	Изооктан
Метилэтилкетон	279	16	»
Дизобутилкетон	288	24	»
Гексаметилацетон	295	20	Спирт
Циклопентанон	299	20	Гексан
Циклогексанон	285	14	»
Ацетальдегид	290	17	Изооктан
Пропионовый альдегид	292	21	»
Изомасляный альдегид	290	16	Гексан

Данные табл. VII свидетельствуют о батохромном эффекте, сопровождающем введение объемных и сильно разветвленных алкильных групп в алифатические кетоны.

Поскольку поглощение при переходах  $n \rightarrow \pi^*$  кетонов и альдегидов слабое, для идентификации часто используются спектры производных, таких, как семикарбазоны или 2,4-динитрофенилгидразоны.

Атом галогена, введенный в  $\alpha$ -положение алифатических кетонов, слабо влияет на переход  $n \rightarrow \pi^*$ . Однако в насыщенных циклических кетонах атомы галогенов в  $\alpha$ -положении оказывают заметное влияние на характер поглощения [286]. Заместитель в экваториальном положении понижает  $\lambda_{\max}$  на 5—10 нм по сравнению с исходным соединением и на 10—30 нм, когда заместитель находится в аксиальном положении. Батохромный сдвиг обычно сопровождается сильным гиперхромным эффектом. Эти эффекты важны при определении структуры галогенированных стероидов и терпенов [2].

Если к карбонильным группам присоединить группы, содержащие свободные электронные пары, то это заметно влияет на переход  $n \rightarrow \pi^*$ .  $R$ -Полоса сдвинута в коротковолновую область с незначительным изменением интенсивности. Смещение поглощения происходит в результате совместного действия индуктивного и резонансного эффектов. Замещение может изменять положение энергетических уровней как основного, так и возбужденного состояний, но важны относительные энергии этих двух

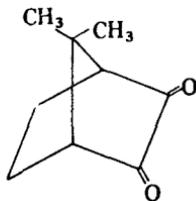
уровней. Параметры поглощения для переходов  $n \rightarrow \pi^*$  некоторых простых карбонильных соединений представлены в табл. VIII.

Таблица VIII

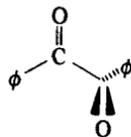
Переходы  $n \rightarrow \pi^*$  ( $R$ -полосы) простых карбонилсодержащих соединений

Соединение	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$	Растворитель
Ацетальдегид	293	11,8	Гексан
Уксусная кислота	204	41	Этиловый спирт
Этилацетат	207	69	Петролейный эфир
Ацетамид	220 (плечо)		Вода
Ацетилхлорид	235	53	Гексан
Уксусный ангидрид	225	47	Изооктан
Ацетон	279	15	Гексан

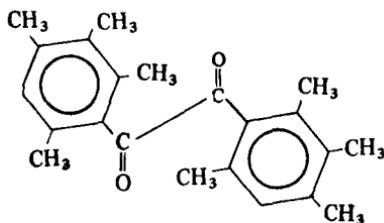
**$\alpha$ -Дикетоны и  $\alpha$ -Кетоальдегиды.** Ациклические  $\alpha$ -дикетоны, такие, как диацетил, существуют в трансoidной форме. В спектре диацетила имеются обычная слабая  $R$ -полоса при 275 нм и слабая полоса около 450 нм, образующаяся в результате взаимодействия между карбонильными группами. Положение длинноволновой полосы  $\alpha$ -дикетонов, неспособных к енолизации, отражает влияние копланарности на резонанс и поэтому зависит от двугранного угла  $\phi$  между карбонильными группами (I, II, III):



I Камфорхинон  
 $\phi = 0-10^\circ$ ,  $\lambda_{\max} = 466$  нм

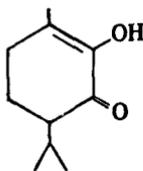


II Бензил  
 $\phi = 90^\circ$ ,  $\lambda_{\max} = 370$  нм



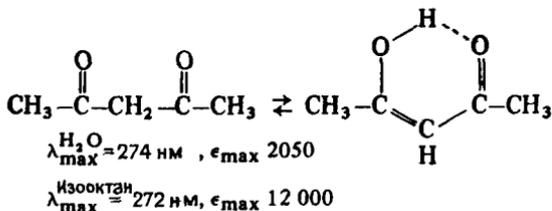
III Изодурил  
 $\phi = 180^\circ$ ,  $\lambda_{\max} = 490$  нм

Циклические  $\alpha$ -дикетоны с  $\alpha$ -водородными атомами существуют в енольной форме, например диосфенол. Характер поглощения диосфенола обсуждается в этой главе ниже.



Диосфенол

**$\beta$ -Дикетоны.** Ультрафиолетовые спектры  $\beta$ -дикетонов зависят от степени енолизации. Енольная форма стабилизирована, когда стерические факторы не препятствуют образованию внутримолекулярной водородной связи. Классическим примером является ацетилацетон. В водном растворе содержится около 15% енольной формы, в парах или в растворе в неполярном растворителе — 91—92%. Поглощение зависит от концентрации енольного таутомера:



Циклические  $\beta$ -дикетоны, такие, как циклогексадион-1,3, существуют почти исключительно в енольной форме даже в полярных растворителях. Енольные структуры сильно поглощают в области 230—260 нм, что обусловлено переходом  $\pi \rightarrow \pi^*$  в трансoidной форме еноновой системы. Циклогексадион-1,3 в этиловом спирте поглощает при 253 нм ( $\epsilon_{\text{max}} 22\,000$ ). Образование енолят-иона в щелочном растворе сдвигает сильную полосу поглощения в область 270—300 нм.

**$\alpha, \beta$ -Ненасыщенные кетоны и альдегиды.** Соединения, содержащие карбонильную группу, сопряженную с этиленовой связью, называются *енонами*. Спектры енонов характеризуются интенсивной полосой поглощения (*K*-полоса) в области 215—250 нм ( $\epsilon_{\text{max}}$  обычно 10 000—20 000) и слабой полосой перехода  $n \rightarrow \pi^*$  (*R*-полоса) при 310—330 нм. Слабая *R*-полоса определяется часто с большим трудом. Данные по поглощению некоторых сопряженных кетонов и альдегидов приведены в табл. IX.

Таблица IX

## Поглощение сопряженных кетонов и альдегидов

Соединение	K-Полоса		R-Полоса		Растворитель
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\lg \epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , нм	$\lg \epsilon_{\max}$	
Метилвинилкетон	212,5	3,85	320	1,32	Этиловый спирт
Метилизопробензилкетон	218	3,90	315	1,4	» »
Акролеин	210	4,06	315	1,41	Вода
Кротоновый альдегид	220	4,17	322	1,45	Этиловый спирт
Кротоновый альдегид	214	4,20	329	1,39	Изооктан
			341	1,38	
			352	1,25	
			(плечо)		

Поскольку карбонильные соединения полярны, положение K- и R-полос енонов зависит от растворителя. Гипсохромный эффект R-полосы при увеличении полярности растворителя уже обсуждался.

K-Полосы енонов подвержены батохромному сдвигу при увеличении полярности растворителя. Влияние растворителя на спектр окиси мезитила показано в табл. X.

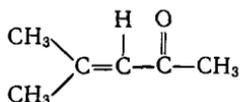


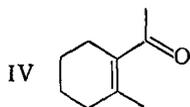
Таблица X

## Влияние полярности растворителя на спектр окиси мезитила

Растворитель	Переход	
	$\pi \rightarrow \pi^*$ ( $\lambda_{\max}$ , нм)	$n \rightarrow \pi^*$ ( $\lambda_{\max}$ , нм)
Изооктан	230,6	321
Хлороформ	237,6	314
Вода	242,6	Перекрыта K-полосой

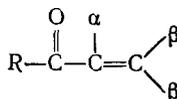
В тех случаях, когда стерические затруднения мешают образованию плоской системы, интенсивность K-полосы может стать

меньше чем  $10^4$ . Это часто встречается в таких циклических системах, как IV [28a]:



$$\lambda_{\max} = 243 \text{ нм} \quad \epsilon_{\max} 1400$$

Вудвард [26, 27] эмпирически обобщил влияние замещения на положение перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $K$ -полоса) в спектрах  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов. Положения  $K$ -полос при замещении в основной формуле



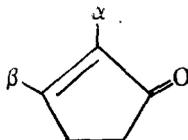
указаны в табл. Ха.

Таблица Ха

Замещение	Вероятное значение $\lambda_{\max}$ , нм
Незамещенный	215
$\alpha$ или $\beta$	Нет экзоциклических связей $C=C$ 225
$\alpha, \beta$ или $\beta, \beta$	Нет экзоциклических связей $C=C$ 235
$\alpha, \beta$ или $\beta, \beta$	Одна экзоциклическая связь $C=C$ 240
$\alpha, \beta, \beta$	Нет экзоциклических связей $C=C$ 247
$\alpha, \beta, \beta$	Одна экзоциклическая связь $C=C$ 252

Спектры  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных альдегидов сходны со спектрами  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов.  $R$ -Полосы находятся в области 350—370 нм и в неполярных растворителях имеют тонкую структуру.

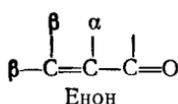
Аналогичные правила применяются и в случае циклопентеновой системы [28]:



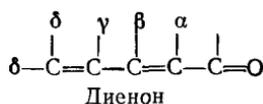
Исходное значение 214 нм<sup>a</sup>  
 $\alpha$ -или  $\beta$ -замещение, 224 нм  
 $\alpha, \beta$ -замещение, 236 нм

<sup>a</sup> Эта величина может быть вычислена из данных табл. XI.  
 202 (исходное значение для образования пятичленного циклического енона)  
 12 ( $\beta$ -замещение, связь для образования цикла)  
 214

**Правила для определения поглощения енонов и диенонов  
( $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенные карбонилсодержащие соединения)**



и

**Исходные значения для**

ациклических $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных кетонов	215
шестичленных циклических $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных кетонов	215
пятичленных циклических $\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных кетонов	202
$\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных альдегидов	210
$\alpha$ , $\beta$ -ненасыщенных карбоновых кислот и сложных эфиров	195

**Инкременты для**

сопряженной двойной связи		+30
алкильной группы, связи цикла	$\alpha$	+10
	$\beta$	+12
	$\gamma$ и выше	+18
полярных групп: —OH	$\alpha$	+35
	$\beta$	+30
	$\delta$	+50
—OAc	$\alpha$ , $\beta$ , $\delta$	+6
—OMe	$\alpha$	+35
	$\beta$	+30
	$\gamma$	+17
	$\delta$	+31
—SAlk	$\beta$	+85
—Cl	$\alpha$	+15
	$\beta$	+12
—Br	$\alpha$	+25
	$\beta$	+30
—NR <sub>2</sub>	$\beta$	+95
экзоциклической двойной связи		+5
гомодиенового фрагмента		+39
поправки на растворитель (см. таблицу ниже)		Различные величины

$\lambda_{\text{выч}}$  равно общей сумме <sup>a</sup>

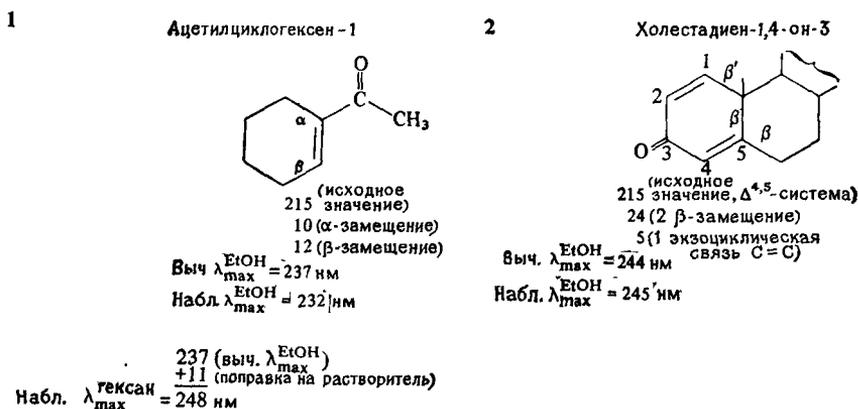
<sup>a</sup> Вычисленные значения отличаются от экспериментально найденных на  $\pm 3$  нм. Молярный коэффициент погашения цисоидных енонов обычно меньше 10 000, а трансидных енонов — больше 10 000

## Поправки на растворитель

Растворитель	Поправка, нм
Этиловый спирт	0
Метилловый спирт	0
Диоксан	+5
Хлороформ	+1
Эфир	+7
Вода	-8
Гексан	+11
Циклогексан	+11

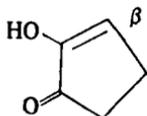
Исчерпывающие правила для поглощения енонов были разработаны Физером [29]. Эти правила представлены в виде табл. XI.

Для иллюстрации полезности этих корреляций можно рассмотреть несколько примеров:



Кросс-сопряжение слабо влияет на  $\lambda_{\text{max}}$  в холестадиен-1,4-оне-3. В вычислениях, выполненных для енона (β,β-дизамещенного), ни для 1,2-двойной связи, ни для группы в β'-положении поправка не вводилась. Соответствующее вычисление с использованием Δ<sup>1,2</sup>-системы дает  $\lambda_{\text{max}} = 227 \text{ нм}$ . Это свидетельствует о том, что, когда представляется выбор, более разумное предсказание можно сделать на основании системы с большим числом заместителей (переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  при большей длине волны).

## 3 Енол циклопентадиона -1,2



202 (исходное значение)

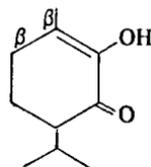
12 (β-замещение)

35 (α-OH)

Выч.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 249 \text{ нм}$ Набл.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 247 \text{ нм}$ 

## 4

## Диосфенол



215 (исходное значение)

24 (2 β-замещение)

35 (α-OH)

Выч.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 274 \text{ нм}$ Набл.  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 270 \text{ нм}$ 

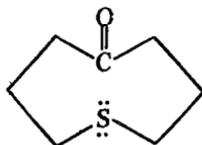
Спектр *n*-бензохинона похож на спектр типичного α,β-ненасыщенного кетона



Сильная *K*-полоса появляется при 245 нм, а слабая *R*-полоса — около 435 нм.

Имеются случаи, когда связи C=O и C=C не сопряжены в классическом смысле, но взаимодействие сопровождается полосами поглощения. В структурах, где это наблюдается, группы C=O и C=C должны быть ориентированы так, чтобы происходило эффективное перекрывание π-орбиталей. Например, в УФ-спектре структуры CH<sub>2</sub>==O обнаружена полоса сред-

ней интенсивности около 214 нм вместе с обычной слабой *R*-полосой около 284 нм. Аналогичные эффекты наблюдаются в тех случаях, когда возможно эффективное перекрывание π-орбитали группы C=O и *p*(*n*)-орбиталей гетероатома. Например,

 $\lambda=238 \text{ нм}, \epsilon_{\text{max}} 2535$ 

Взаимодействие в этих явно несопряженных системах известно как трансаннулярное сопряжение [30].

$\alpha,\beta$ -Ненасыщенные альдегиды дают спектры, сходные со спектрами  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов. При расчетах используется исходное значение 207 нм для акролеина.

**Карбоновые кислоты.** Насыщенные карбоновые кислоты имеют слабую полосу поглощения около 200 нм, возникающую при запрещенном переходе  $n \rightarrow \pi^*$ . При увеличении длины цепи полоса претерпевает слабый батохромный сдвиг. Для идентификации соединений она мало пригодна.

В УФ-спектрах  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот проявляется сильная  $K$ -полоса, характерная для сопряженных систем. В первом члене ряда — акриловой кислоте поглощение происходит около 200 нм с  $\epsilon_{\max}$  10 000. Алкильное замещение в этой основной структуре приводит к батохромному смещению  $K$ -полосы таким же образом, как это наблюдается для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов. Усиление сопряжения способствует дальнейшим батохромным сдвигам, сопровождающимся увеличением интенсивностей полос и появлением тонкой структуры (табл. XI и XII). Присоединение электроотрицательной группы к  $\alpha$ -углеродному атому вызывает батохромное смещение. Используя данные табл. XI, можно вычислить ожидаемые максимумы поглощения для соединений, приведенных в табл. XII.

Таблица XII

Максимумы поглощения ненасыщенных карбоновых кислот и сложных эфиров [2, 31]

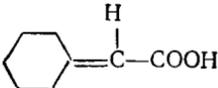
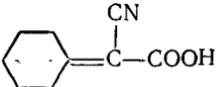
	$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ ( $\pm 5$ нм)
$\alpha$ - или $\beta$ -монозамещенные	208
$\alpha$ , $\beta$ - или $\beta$ , $\beta$ -дизамещенные	217
$\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -тризамещенные	225

Параметры поглощения для некоторых  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот даны в табл. XIII.

**Сложные эфиры и лактоны.** Сложные эфиры и натриевые соли карбоновых кислот имеют полосы поглощения и их интенсивности сравнимы с интенсивностями полос исходной кислоты. Спектры сопряженных ненасыщенных лактонов сходны со спектрами ненасыщенных сложных эфиров. Спектры простых ненасыщенных лактонов имеют край поглощения в области 200—240 нм. Усиление сопряжения приводит к батохромному сдвигу перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $K$ -полосы). Табл. XI может быть использована для предсказания положения максимума поглощения таких соединений.

Таблица XIII

Поглощение  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ , нм	$\epsilon_{\max}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	200	10 000
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (транс)	205	14 000
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (цис)	205,5	13 500
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \end{array}$	210	—
	220	14 000
	235	12 500
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{COOH}$	254	25 000
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{COOH}$	294	37 000
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{COOH}$	332	49 000

**Амиды и лактамы.**  $\alpha$ ,  $\beta$ -Ненасыщенные амиды и лактамы поглощают в ближней УФ-области при  $\lambda_{\max} = 200-220$  нм ( $\epsilon_{\max} < 10\,000$ ).  $\alpha$ ,  $\beta$ -Ненасыщенные лактамы имеют вторую полосу около 250 нм ( $\epsilon_{\max} \sim 1000$ ).

## Азометины (имины) и оксимы

Эти структуры не поглощают в ближней УФ-области, если группа  $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{N}- \\ \diagdown \end{array}$  не находится в сопряжении. В спектрах сопряженных азометинов и оксимов переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $K$ -полоса) проявляется в области 220—230 нм ( $\epsilon_{\max} > 10\,000$ ). При подкислении азометинов на азоте создается положительный заряд и поглощение сдвигается в область 270—290 нм.

## Нитрилы и азосоединения

$\alpha$ ,  $\beta$ -Ненасыщенные нитрилы поглощают в ближней УФ-области около 213 нм ( $\epsilon_{\max} \sim 10\,000$ ).

Азогруппа аналогична этиленовой связи с двумя  $\sigma$ -связями, замещенными двумя свободными парами электронов ( $-\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{N}}-$ ).

Переход  $\pi \rightarrow \pi^*$  происходит в дальней (вакуумной) УФ-области. Полоса перехода  $n \rightarrow \pi^*$  в алифатических азосоединениях проявляется около 350 нм с низкой, как и следовало ожидать, интенсивностью ( $\epsilon_{\max} < 30$ ). *транс*-Азобензол поглощает при 320 нм ( $\epsilon_{\max} 21000$ ). Сравнимое поглощение для *транс*-стильбена происходит при 295 нм ( $\epsilon_{\max} 28000$ ).

#### Соединения с азот-кислородными связями

Четыре группы содержат кратные азот-кислородные связи: нитро, нитрозо, нитратную и нитритную. Все эти структуры слабо поглощают в ближней УФ-области, что обусловлено переходом  $n \rightarrow \pi^*$ .

Данные по поглощению некоторых типичных соединений, содержащих азот-кислородные связи, приведены в табл. XIV.

Влияние сопряжения на характер поглощения нитрогруппы видно из данных для 1-нитропропена-1. Сильная полоса перехода  $\pi \rightarrow \pi^*$  (*K*-полоса) перекрывает слабую полосу перехода  $n \rightarrow \pi^*$  (*R*-полосу).

Таблица XIV

#### Поглощение соединений, содержащих азот-кислородные связи

Соединение	Переход $n \rightarrow \pi^*$ ( <i>R</i> -полоса)		Растворитель
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$	
Нитрометан	275	15	Гептан
2-Метил-2-нитропропан	280,5	23	»
1-Нитропропен-1	229 <sup>а</sup>	9400	Этиловый спирт
	235 <sup>а</sup>	9800	
Нитрозобутан	300	100	Эфир
	665	20	
Октилнитрат	270 <sup>б</sup>	15	Пентан
Циклогексилнитрат	270 <sup>б</sup>	22	—
<i>n</i> -Бутилнитрит	218	1050	Этиловый спирт
	313—384 <sup>в</sup>	17—45	

<sup>а</sup> Переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$ . <sup>б</sup> Типичная точка перегиба в спектрах нитратов. <sup>в</sup> В этой области содержится тонкая структура с интервалом между полосами примерно 10 нм. Полоса с максимальным поглощением находится при 357 нм.

#### Группы, содержащие кратную связь с серой

Алифатические сульфоны прозрачны в ближней УФ-области. Атом серы в сульфонах не имеет свободной пары электронов, а свободные пары электронов, связанные с атомами кислорода, образуют, по-видимому, более прочную связь. В  $\alpha, \beta$ -ненасыщен-

ном сульфоне, таком, как этилвинилсульфон, полоса в области 210 нм проявляется в результате резонанса между связью сера — кислород и этиленовой связью.

Насыщенные сульфоксиды поглощают около 220 нм с интенсивностями порядка 1500. Это поглощение обусловлено переходом  $n \rightarrow \pi^*$  в группе  $S=O$  и характеризуется гипсохромным сдвигом при увеличении полярности растворителя. В УФ-спектрах ароматических сульфоксидов наряду со смещенной  $B$ -полосой наблюдается интенсивная  $K$ -полоса.

В соединениях, содержащих структурный элемент  $\overset{O}{\parallel}S-X$ , положение полосы перехода  $n \rightarrow \pi^*$  зависит от электроотрицательности  $X$ ; чем больше электроотрицательность, тем при меньших длинах волн будет происходить поглощение.

Простые тиокетоны диалкильного или арилалкильного типа нестабильны и обычно существуют в виде тримеров. Тиобензофенон находится в виде мономера, подобно соединениям, в которых тионозная группа присоединена к электронодонорной группе, такой, как  $-NR_2$ . Переход  $n \rightarrow \pi^*$  в группе  $C=S$  тиокетонов происходит при большей длине волны, чем аналогичный переход в группе  $C=O$ , в силу того, что энергия несвязывающей электронной пары атома серы выше, чем у соответствующих электронов атома кислорода. В спектрах соединений, содержащих группу  $C=S$ , в области 250—320 нм проявляются интенсивные полосы, которые предположительно возникают при переходах  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \sigma^*$  этой группы.

Полосы переходов  $n \rightarrow \pi^*$  некоторых тиокарбонильных соединений представлены в табл. XV.

Таблица XV

Полосы переходов  $n \rightarrow \pi^*$  в тиокарбонильных соединениях

Соединение	Переход $n \rightarrow \pi^*$ ( $R$ -полоса)	
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\lg \epsilon_{\max}$
Тиобензофенон	599	2,81
Тиоацетамид	358	1,25
Тиомочевина	291 (плечо)	1,85

## Бензольный хромофор

В УФ-спектре бензола наблюдаются три полосы поглощения при 184 нм ( $\epsilon_{\max}$  60 000), 204 нм ( $\epsilon_{\max}$  7900) и 256 нм ( $\epsilon_{\max}$  200). Эти полосы связаны с переходами  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Интенсивная полоса

около 180 нм образуется при разрешенном переходе, в то время как более слабые полосы около 200 и 260 нм обусловлены запрещенными переходами в высокосимметричной молекуле бензола. Для полос поглощения бензола можно использовать различные буквенные обозначения, которые приведены в табл. XVI. Мы будем обозначать полосы буквами *E* и *B*, применяемыми Брауде [4].

Таблица XVI

## Полосы поглощения бензола

184 нм	204 нм	256 нм	Литература
«180»	«200»	«260»	8
$E_1$	$E_2$	$B$	4
—	$K$	$B$	24
$A_{1g} \rightarrow E_{1u}$	$A_{1g} \rightarrow B_{1u}$	$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$	3, 6
Вторая основная	Первая основная	Вторичная	32, 33

*B*-Полоса бензола и многих его гомологов характеризуется ярко выраженной тонкой структурой, особенно заметной в спектрах паров или растворов в неполярных растворителях. Тонкая структура возникает из-за наличия колебательных подуровней в электронных состояниях (см. рис. 7 на стр. 450). В полярных растворителях взаимодействие растворенного вещества с растворителем ведет к ослаблению тонкой структуры.

Введение алкильных групп в бензольное кольцо приводит к bathochromному сдвигу *B*-полосы, но влияние алкильного замещения на *E*-полосы неопределенно. Абсорбционные параметры *B*-полос некоторых алкилбензолов представлены в табл. XVII.

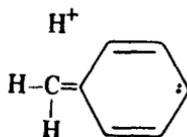
Таблица XVII

Поглощение алкилбензолов (*B*-полосы)

Соединение	$\lambda_{\max}^a$ , нм	$\epsilon_{\max}$
Бензол	256	200
Толуол	261	300
<i>m</i> -Ксилол	262,5	300
1,3,5-Триметилбензол	266	305
Гексаметилбензол	272	300

<sup>a</sup>  $\lambda_{\max}$  наиболее интенсивного пика в полосе с тонкой структурой.

Батохромный сдвиг отнесен к сверхсопряжению, при котором  $\sigma$ -электроны алкильной связи С—Н принимают участие в резонансе с кольцом. Сверхсопряжение с метильной группой более эффективно, чем с другими алкильными группами:



Если присоединение второй алкильной группы происходит в *para*-положение, то красное смещение максимально. *para*-Изомер поглощает при самых больших длинах волн и с наибольшим  $\epsilon_{\max}$ . *орто*-Изомер обычно имеет коротковолновое поглощение с пониженным  $\epsilon_{\max}$ . Этот эффект приписывается стерическим взаимодействиям между *орто*-заместителями, которые заметно уменьшают сверхсопряжение.

Введение в бензольное кольцо ауксохромных групп (ОН, NH<sub>2</sub> и т. д.) сдвигает *E*- и *B*-полосы в длинноволновую область. При этом часто интенсивность *B*-полосы увеличивается, а ее тонкая структура исчезает в результате *n*— $\pi$ -сопряжения (табл. XVIII).

Таблица XVIII

## Влияние ауксохромного замещения на спектр бензола

Соединение	<i>E</i> -Полоса		<i>B</i> -Полоса		Растворитель
	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ , нм	$\epsilon_{\max}$	
Бензол	204	7 900	256	200	Гексан
Хлорбензол	210	7 600	265	240	Этиловый спирт
Тиофенол	236	10 000	269	700	Гексан
Анизол	217	6 400	269	1 480	2%-ный метиловый спирт
Фенол	210,5	6 200	270	1 450	Вода
Фенолят-анион	235	9 400	287	2 600	Водная щелочь
Пирокатехин	214	6 300	276	2 300	Вода (рН 3)
Пирокатехинат-анион	236,5	6 800	292	3 500	Вода (рН 11)
Анилин	230	8 600	280	1 430	Вода
Анилиний-катион	203	7 500	254	160	Водная кислота
Дифениловый эфир	255	11 000	272	2 000	Циклогексан
			278	1 800	

Превращение фенола в соответствующий анион приводит к батохромному сдвигу  $E_2$ - и  $B$ -полос, а также к увеличению  $\epsilon_{\max}$ , поскольку дополнительная пара несвязывающих электронов в анионе способна взаимодействовать с  $\pi$ -электронной системой кольца. Когда анилин превращен в катион анилиния, пара несвязывающих электронов анилина больше не способна к взаимодействию с  $\pi$ -электронами кольца, и в результате спектр становится почти идентичным спектру бензола.

Сравнивая УФ-спектры соединения, снятые в нейтральном и щелочном растворах (рН 13), можно получить подтверждение предполагаемой фенольной структуры. Аналогичное подтверждение может дать сравнение спектров нейтрального и кислого растворов (рН 1) производных анилина.

Когда спектры чистой кислоты и чистого сопряженного основания пересекаются в одной точке, спектры всех растворов, содержащих различные отношения этих двух форм (при отсутствии других поглощающих форм), должны также проходить через эту точку (она называется изобестической) при условии, что сумма концентраций обеих форм постоянна и их спектральные характеристики (т. е. коэффициенты поглощения) не чувствительны к влиянию рН используемого буфера. Существование изобестической точки может быть использовано для доказательства того, что имеется простая кислотно-основная реакция, которая не осложнена другими равновесиями или еще какими-либо явлениями [3].

Взаимодействие между несвязывающими электронными парами гетероатома, присоединенного к кольцу, и  $\pi$ -электронами кольца наиболее эффективно, когда  $p$ -орбиталь несвязывающих электронов параллельна  $\pi$ -орбиталям кольца. Так, объемный заместитель в *орто*-положении в таких молекулах, как  $N,N$ -диметиланилин, вызывает гипсохромный сдвиг  $E_2$ -полосы, сопровождающийся заметным понижением  $\epsilon_{\max}$ :

$N,N$ -Диметиланилин	$\lambda_{\max} = 251$	$\epsilon_{\max} 15500$
2-Метил- $N,N$ -диметиланилин	$\lambda_{\max} = 248$	$\epsilon_{\max} 6360$

Прямое присоединение ненасыщенной группы (хромофора) к бензольному кольцу способствует сильному батохромному сдвигу  $B$ -полосы и появлению  $K$ -полосы ( $\epsilon_{\max} > 10\,000$ ) в области 200—250 нм (табл. XIX). Перекрытие  $K$ -полосы и смещенных  $E$ -полос ауксохромно замещенных бензолов может быть причиной ошибочной интерпретации УФ-спектров. В общем случае  $E$ -полосы менее интенсивны;  $B$ -полосы иногда скрыты под  $K$ -полосами.

Данные табл. XIX показывают, что в некоторых структурах, таких, как ацетофенон и бензальдегид, смещенные  $B$ - и  $R$ -полосы еще могут быть выявлены.

Таблица XIX

## Поглощение бензолов, замещенных хромофорами

Соединение	Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ (K-полоса)		B-Полоса		Переход $n \rightarrow \pi^*$ (R-полоса)		Растворитель
	$\lambda_{\max}$ нм	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ нм	$\epsilon_{\max}$	$\lambda_{\max}$ нм	$\epsilon_{\max}$	
Бензол	—	—	255	215	—	—	Спирт
Стирол	244	12 000	282	450	—	—	»
Фенилацетилен	236	12 500	278	650	—	—	Гексан
Бензальдегид	244	15 000	280	1 500	328	20	Спирт
Ацетофенон	240	13 000	278	1 100	319	50	»
Нитробензол	252	10 000	280	1 000	330	125	Гексан
Бензойная кислота	230	10 000	270	800	—	—	Вода
Фенилцианид	224	13 000	271	1 000	—	—	»
Дифенилсульфоксид	232	14 000	262	2 400	—	—	Спирт
Фенилметилсульфон	217	6 700	264	977	—	—	—
Бензофенон	252	20 000	—	—	325	180	Спирт
Дифенил	246	20 000	Перекрыта		—	—	»
Стильбен ( <i>цис</i> )	283	12 300 <sup>б</sup>	То же		—	—	»
Стильбен ( <i>транс</i> )	295 <sup>а</sup>	25 000 <sup>б</sup>	»		—	—	»
1-Фенилбутadiен-1,3							
<i>цис</i>	268	18 500	—	—	—	—	Изооктан
<i>транс</i>	280	27 000	—	—	—	—	»
Пентадиен-1,3							
<i>цис</i>	223	22 600	—	—	—	—	Спирт
<i>транс</i>	223,5	23 000	—	—	—	—	»

<sup>а</sup> Наиболее интенсивная полоса тонкой структуры. <sup>б</sup> Интенсивные полосы имеются также в области 200–230 нм.

Таблица XIXa

Вычисление основной полосы (переход  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) в спектрах замещенных производных бензола Ar-COG (в EtOH) [2]<sup>а</sup>

ArCOR/ArCHO/ArCO <sub>2</sub> H/ArCO <sub>2</sub> R	$\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ , нм
Исходный хромофор Ar=φ:	
G = алкил или связь цикла (например, ArCOR)	246
G = H (ArCHO)	250
G = OH, OAlk (ArCO <sub>2</sub> H, ArCO <sub>2</sub> R)	230

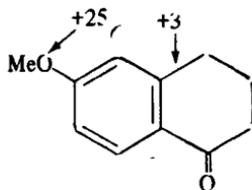
Продолжение табл. XIXa

	ArCOR/ArCHO/ArCO <sub>2</sub> H/ArCO <sub>2</sub> R	$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ , нм
Инкремент для каждого из заместителей в ароматическом кольце Ar:		
— алкил или связь цикла	<i>o</i> -, <i>m</i> -	+3
	<i>p</i> -	+10
— OH, —OMe, OAlk	<i>o</i> -, <i>m</i> -	+7
	<i>p</i> -	+25
— O <sup>-</sup> (оксанион)	<i>o</i> -	+11
	<i>m</i> -	+20
	<i>p</i> -	+78 <sup>b</sup>
— Cl	<i>o</i> - <i>m</i> -	+0
	<i>p</i> -	+10
— Br	<i>o</i> -, <i>m</i> -	+2
	<i>p</i> -	+15
— NH <sub>2</sub>	<i>o</i> -, <i>m</i> -	+13
	<i>p</i> -	+58
— NHAc	<i>o</i> -, <i>m</i> -	+20
	<i>p</i> -	+45
— NHMe	<i>p</i> -	+73
— NMe <sub>2</sub>	<i>o</i> -, <i>m</i> -	+20
	<i>p</i> -	+85

<sup>a</sup> Использование табл. XIXa иллюстрируется примерами на стр. 446–447 и в ссылке [2]. <sup>b</sup> Стерические препятствия образованию плоской структуры могут привести к заметному уменьшению этой величины.

Используя табл. XIXa, можно вычислить ожидаемый максимум поглощения для ароматических альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и сложных эфиров [2]. Приведенные ниже примеры иллюстрируют применение данных табл. XIXa для подтверждения структур.

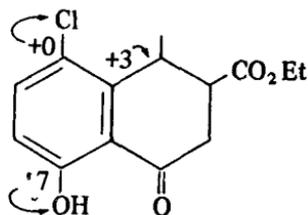
Пример 1. 6-Метокситетралон:



Расчет:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 246$  (исходный хромофор) + 3 (*o*-связь цикла) +  
+ 25 (*p*-OMe) = 274 нм

Эксперимент:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}} = 276$  нм

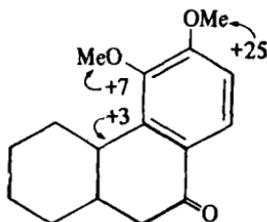
Пример 2. 3-Карбэтокси-4-метил-5-хлор-8-окситетралон:



Расчет:  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 246 + 3$  (o-связь цикла) + 7 (o-OH) = 256 нм

Эксперимент:  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 257$  нм

Пример 3. 3,4-Диметокси-10-оксооктагидрофенантрен:



Расчет:  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 246 + 25 + 7 + 3 = 281$  нм

Эксперимент:  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}} = 278$  нм

Применение табл. XIXа не позволяет точно предсказать положение максимума поглощения в 2,6-дизамещенных фенилкарбонильных соединениях. Это происходит в результате нарушения плоского строения, которое необходимо для сопряжения карбонильной и фенильной групп, что подтверждается сильным уменьшением молярного коэффициента погашения, связанного с таким замещением.

Если ауксохромные группы присоединены к тому же самому циклу, что и хромофор, то обе группы влияют на поглощение. Это влияние наиболее ярко выражено в том случае, когда электронодонорная и электроноакцепторная группы находятся в *пара*-положении по отношению друг к другу (дополнительное замещение) (табл. XX).

Красное смещение и увеличение интенсивности *K*-полосы связаны с вкладом следующих полярных резонансных форм:

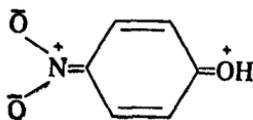
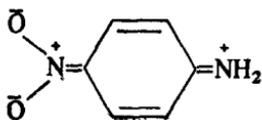
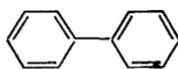


Таблица XX

## Поглощение дизамещенных бензолов

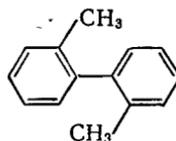
Соединение	Переход $\pi \rightarrow \pi^*$ (K-полоса)		B-Полоса	
	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> -Фенол	279	6 600	351	3 200
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> -Фенол	274	6 000	333	1 960
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -Фенол	318	10 000	Перекрыта	
<i>o</i> -NO <sub>2</sub> -Анилин	283	5 400	412	4 500
<i>m</i> -NO <sub>2</sub> -Анилин	280	4 800	358	1 450
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> -Анилин	381	13 500	Перекрыта	

Дифенил является исходной молекулой в ряду соединений, в которых два ароматических кольца находятся в сопряжении. Энергия резонанса максимальна, когда кольца образуют плоскую систему, и близка к нулю, когда плоскости колец образуют между собой угол около 90°.



Дифенил

K-полоса,  $\lambda_{\text{max}} = 246$  нм,  $\epsilon_{\text{max}} = 20\,000$

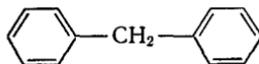


2,2'-Диметилдифенил

K-полоса,  $\lambda_{\text{max}} = 270$  нм,  $\epsilon_{\text{max}} = 800$

Влияние выведения колец из плоскости хорошо видно при сравнении параметров поглощения дифенила и его 2,2'-диметилового гомолога, сходного по поглощению с *o*-ксилолом.

Считается, что введение метиленовой группы между хромофорами способно нарушить сопряжение. Сравним данные по дифенилметану

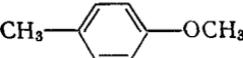
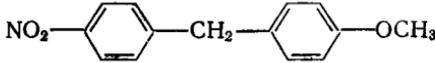


$\lambda_{\text{max}} = 262$  нм

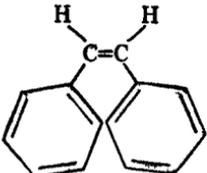
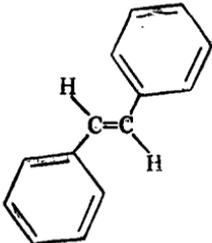
$\epsilon_{\text{max}} = 5000$

с  $\epsilon_{\text{max}}$  для рассмотренного выше дифенила и замещенных дифенилметанов, обсуждаемых ниже. В некоторых замещенных дифенилметанах имеется эффективное перекрывание  $\pi$ -орбиталей двух колец, приводящее к гомосопряжению. В 4-нитро-4'-мет-

оксидифенилметане  $\epsilon_{\max}$  не является просто суммой  $\epsilon_{\max}$  *n*-нитротолуола и *n*-метокситолуола:

 $\frac{\lambda_{\max} \text{ (нм)} \quad \epsilon_{\max}}{274 \quad 9490}$	 $\frac{\lambda_{\max} \text{ (нм)} \quad \epsilon_{\max}}{277 \quad 2190}$ $285,5 \quad 1786$
 $\frac{\lambda_{\max} \text{ (нм)} \quad \epsilon_{\max}}{280 \quad 24400}$ $287 \quad 16800$	

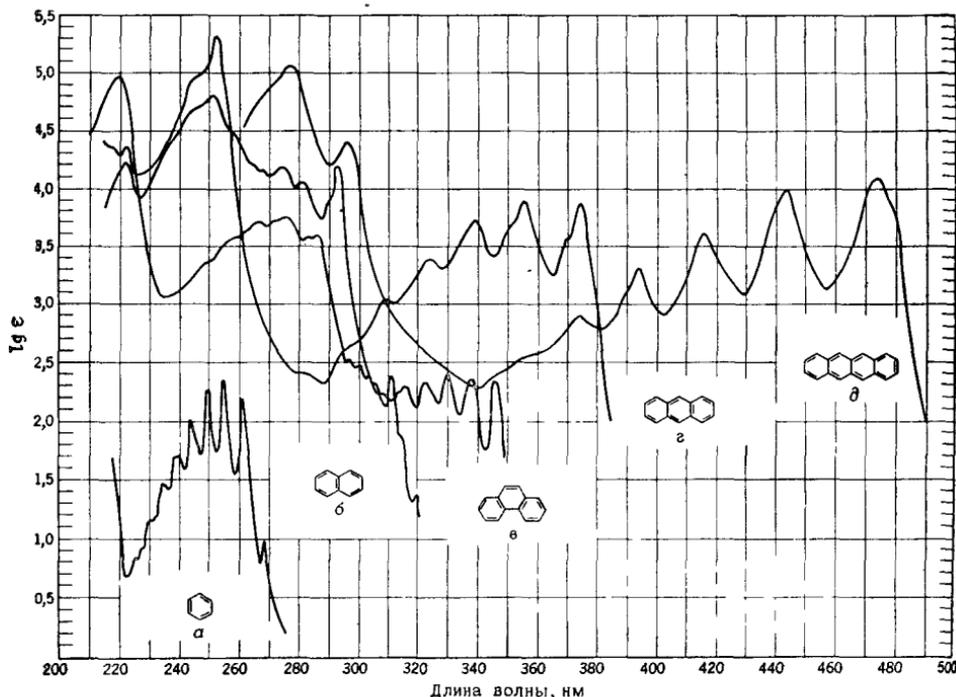
Первый гомолог в ряду дифенилполиенов  $[\phi - (C=C)_n - \phi]$  — стильбен. Стильбен представляет интересный пример влияния стерических факторов на электронные спектры:

 <i>цис</i> -Стильбен $\frac{\epsilon_{\text{EtOH}} \lambda_{\max} \text{ (нм)} \quad \epsilon_{\max}}{222 \quad 25 \ 000}$ $283 \quad 12 \ 300$	 <i>транс</i> -Стильбен $\frac{\epsilon_{\text{EtOH}} \lambda_{\max} \text{ (нм)} \quad \epsilon_{\max}}{229 \quad 15 \ 800}$ $295 \quad 25 \ 000$ $308 \quad 25 \ 000$ $320 \text{ (плечо)} \quad 15 \ 800$
--	--

Нарушение копланарности из-за стерического взаимодействия в *цис*-структуре находит отражение в том, что интенсивность полосы 283 нм понижена по сравнению с интенсивностью соответствующей полосы 295 нм в *транс*-изомере. По-видимому, *V*-полоса закрыта этим интенсивным поглощением.

Полосы поглощения молекулы исходного стильбена смещаются в длинноволновую область, и их интенсивность увеличивается при увеличении *n* в  $\phi - (CH=CH)_n - \phi$ . При *n* = 7 молекула поглощает в области 400—465 нм с  $\epsilon_{\max}$  135 000.

Двумя распространенными ароматическими системами являются линейные молекулы типа антрацена и изогнутые — типа фенантрена. Хотя многоядерные ароматические соединения мо-

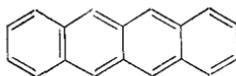


Р и с. 7 Электронные спектры поглощения бензола, нафталина, фенантрена, антрацена и нафтацена.

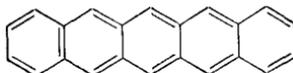
*a*—бензол, растворитель: циклогексан, *б*—нафталин, растворитель: 95%-ный этиловый спирт, *в*—фенантрен, растворитель: циклогексан, *г*—антрацен, растворитель: циклогексан; *д*—нафтацен (тетрацен), растворитель: бензол

гут рассматриваться как индивидуальные хромофоры, возможна корреляция между полосами бензола и аценов, таких, как нафталин [3]. Эти корреляции приведены в табл. XXI.

По мере увеличения числа конденсированных колец в ряду аценовых соединений поглощение постепенно смещается в длинноволновую область до тех пор, пока оно не перейдет в видимую:



Нафтацен (желтый)



Пентацен (голубой)

Таблица XXI

## Корреляции полос поглощения ароматических соединений

Соединение	$E_1$ -Полоса	$E_2$ -Полоса	$B$ -Полоса	
	$\lambda_{\max}$ (нм) ( $\epsilon_{\max}$ )			
Бензол	184 (60 000)	204 (7 900)	256 (200)	
Нафталин	221 (133 000)	286 (9 300)	312 (289)	
Антрацен	286 (180 000)	375 (9 000)	Перекрыта	221 (14 500)

В изогнутых полициклических соединениях — фенолах — также наблюдается батохромный сдвиг системы трех полос с ростом числа колец. Однако при добавлении одного кольца  $\lambda_{\max}$  увеличивается меньше, чем в случае аценов. Система трех полос остается еще явно различимой для фенантрена, но в спектре антрацена  $E_2$ -полоса уже перекрыта  $B$ -полосой.

Спектры многоядерных ароматических соединений характеризуются колебательной тонкой структурой, такой же, как и в спектре бензола. Спектры некоторых из них приведены на рис. 7.

*Гетероциклические ароматические соединения*

Насыщенные пяти- и шестичленные гетероциклические соединения прозрачны в области более 200 нм. Только ненасыщенные гетероциклические соединения (гетероароматические) поглощают в ближней УФ-области.

**Пятичленные циклы.** Теоретическая интерпретация спектров пятичленных гетероциклических ароматических соединений непростая. Поглощение этих соединений можно сравнивать с поглощением циклопентадиена — *цис*-диенового аналога, в спектре которого проявляется сильная полоса поглощения около 200 нм и полоса средней интенсивности около 238 нм. Ароматические свойства увеличиваются в следующем порядке: циклопентадиен, фуран, пиррол, тиофен. В табл. XXII поглощение некоторых пятичленных ароматических гетероциклов сравнивается с поглощением циклопентадиена. Попытки классифицировать полосы не предпринимались, хотя полоса 200 нм похожа на  $E_2$ -полосу бензола, а длинноволновая полоса часто имеет тонкую структуру, аналогичную  $B$ -полосе бензола.

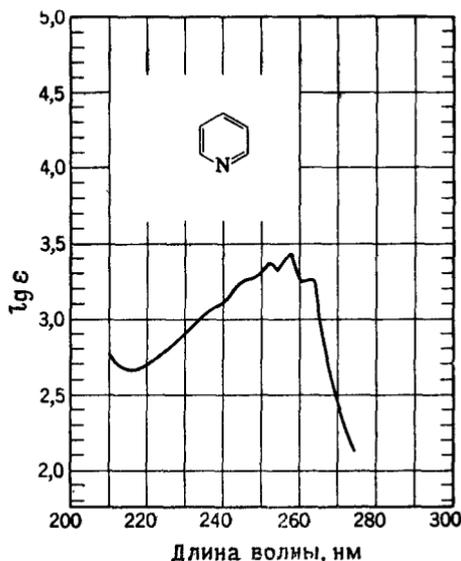


Рис. 8. УФ-спектр пиридина (растворитель: 95%-ный этиловый спирт).

Таблица XXII

Поглощение некоторых пятичленных гетероциклических ароматических соединений

Соединение	Полоса I		Полоса II		Растворитель
	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$	
Циклопентадиен	200	10 000	238,5	3 400	Гексан
Фуран	200	10 000	252	1 <sup>a</sup>	Циклогексан
Пиррол <sup>б</sup>	211	15 000	240	300 <sup>a</sup>	Гексан
Тиофен	231	7 100	269,5	1,5 <sup>a</sup>	»
Пиразол	214	3 160	—	—	Этиловый спирт

<sup>a</sup> Эти слабые полосы могут быть вызваны скорее примесями, чем запрещенным переходом ( $n \rightarrow \pi^*$ ) в гетероароматической молекуле [34]. <sup>б</sup> См табл. XXIII для другого отношения полос в спектре пиррола.

Ауксохромное или хромофорное замещение пятичленных ненасыщенных гетероциклических ароматических соединений вызывает батохромный сдвиг и увеличение интенсивности полос исходной молекулы (табл. XXIII).

**Шестичленные циклы.** Спектр пиридина похож на спектр бензола. Однако В-полоса пиридина несколько более интен-

Таблица XXIII

## Поглощение пятичленных гетероциклических ароматических соединений [3]

Исходное соединение	Заместитель	Полоса I		Полоса II	
		$\lambda_{\text{max}}$ нм	$\epsilon_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$ нм	$\epsilon_{\text{max}}$
Фуран		200	10 000	252	1
»	2-CHO	227	2 200	272	13 000
»	$2\text{-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array}\text{CH}_3$	225	2 300	270	12 900
»	2-COOH	214	3 800	243	10 700
»	2-NO <sub>2</sub>	225	3 400	315	8 100
»	2-Br, 5-NO <sub>2</sub>	—	—	315	9 600
Пиррол		183	—	211	15 000
»	2-CHO	252	5 000	290	16 600
»	$2\text{-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array}\text{CH}_3$	250	4 400	287	16 000
»	2-COOH	228	4 500	258	12 600
»	$1\text{-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array}\text{CH}_3$	234	10 800	288	760
Тиафен		231	7 100	—	—
»	2-CHO	265	10 500	279	6 500
»	$2\text{-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{array}\text{CH}_3$	252	10 500	273	7 200
»	2-COOH	249	11 500	269	8 200
»	2-NO <sub>2</sub>	268—272	6 300	294—298	6 000
»	2-Br	236	9 100	—	—

сивна и имеет менее разрешенную тонкую структуру, чем бензол (рис. 8). Этот переход разрешен для пиридина, но запрещен для симметричной молекулы бензола. Слабая *R*-полоса, ожидаемая для перехода  $n \rightarrow \pi^*$  в пиридине, может наблюдаться в спектре паров. При регистрации спектра в растворе эта полоса обычно перекрыта более интенсивной *B*-полосой.

Увеличение полярности растворителя мало влияет или совсем не влияет на положение или интенсивность *B*-полосы бензола, но вызывает заметный гиперхромный эффект *B*-полосы пиридина и его гомологов. Гиперхромный эффект, несомненно, обусловлен образованием водородной связи через свободную пару электронов атома азота. Предельным случаем является поглощение солью пиридиния. Параметры поглощения 2-метилпиридина ( $\alpha$ -пиколина) в некоторых растворителях приведены в табл. XXIV.

Таблица XXIV

## Поглощение 2-метилпиридина

Растворитель	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$
Гексан	260	2000
Хлороформ	263	4500
Этиловый спирт	260	4000
Вода	260	4000
Этиловый спирт — HCl (1 : 1)	262	5200

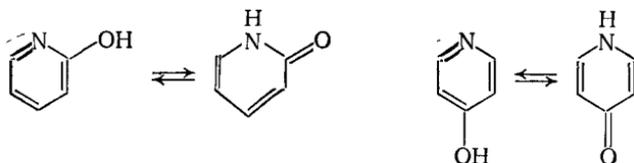
Влияние замещения на полосу 257 нм (*B*-полосу) пиридина иллюстрируется данными, представленными в табл. XXV.

Таблица XXV

## Поглощение производных пиридина

Производное	$\lambda_{\text{max}}^{\text{pH} > 7}$ , нм	$\epsilon_{\text{max}}$
Пиридин	257	2 750
	270	450
2-CH <sub>3</sub>	262	3 560
3-CH <sub>3</sub>	263	3 110
4-CH <sub>3</sub>	255	2 100
2-F	257	3 350
2-Cl	263	3 650
2-Br	265	3 750
2-I	272	400
2-OH	230	10 000
	295	6 300
4-OH	239	14 100
3-OH	260	2 200

Поглощение 2-OH и 4-OH пиридинов относится к пиридоновым структурам. Таутомерия окси- и аминопиридинов подробно обсуждена в книге [2]:



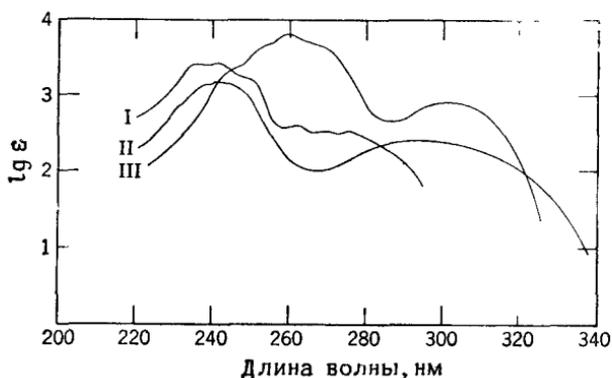


Рис 9 УФ-спектры пиридина (кривая I), пиридазина (кривая II) и пиразина (кривая III). Растворитель: циклогексан

Спектры гетероциклических ароматических соединений, по-видимому, связаны с их изоциклическими аналогами (табл. XXVI).

Таблица XXVI

Поглощение некоторых азотсодержащих гетероциклических ароматических соединений и их изоциклических аналогов

Соединение	L-Полоса <sup>a</sup>		F-Полоса <sup>a</sup>		B-Полоса <sup>a</sup>		Растворитель
	$\lambda_{\text{max}}$ нм	$\epsilon_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$ нм	$\epsilon_{\text{max}}$	$\lambda_{\text{max}}$ нм	$\epsilon_{\text{max}}$	
Бензол	184	60 000	204	7 900	256	200	—
Нафгалин	221	100 000	286	9 300	312	280	—
Хинолин	228	40 000	270	3 162	315	2 500	Циклогексан
Изохинолин	218	63 000	265	4 170	313	1 800	»
Антрацен	256	180 000	375	9 000	—	—	—
Акридин	250	200 000	358	10 000	—	—	Этиловый спирт

<sup>a</sup> Все эти полосы имеют тонкую структуру

Спектры диазинов похожи на спектры пиридина (рис 9). Кроме довольно интенсивной B-полосы, сохраняется слабая тонкая структура; полосы переходов  $n \rightarrow \pi^*$  усилены и очень характерны.

На поглощение диазинов, например пиразинов, изменение полярности растворителя влияет так же, как в пиридинах. При увеличении полярности растворителя B-полоса претерпевает

гиперхромный эффект, при этом  $\lambda_{\max}$  меняется незначительно или совсем не меняется. Конечно,  $R$ -полоса исчезает в кислом растворе, так как несвязывающие электроны свободного основания теперь участвуют в образовании соли.

### Дисперсия оптического вращения [35 — 38]\*)

Удельное вращение  $[\alpha]$  соединения меняется с длиной волны света, при которой проводится измерение. Для многих простых соединений вращение увеличивается по абсолютной величине по мере перехода от видимого света к УФ-области. Функция, описывающая изменение вращения соединения с длиной волны, называется кривой дисперсии оптического вращения (ДОВ). Кривая упомянутого типа называется гладкой кривой.

Больше всего ДОВ облегчает определение структуры органических соединений в том случае, когда соединение дает характеристический контур кривой дисперсии оптического вращения (кривая эффекта Коттона). Вблизи и в области поглощения, там, где происходят электронные переходы, часто наблюдаются нарушения дисперсии оптического вращения. Типичные кривые проходят через один или большее число максимумов («пиков») и минимумов («впадин»). Такие нарушения известны как эффект Коттона. Эти кривые называются положительными, если при переходе от длинных волн к коротким кривая сначала возрастает в положительном направлении, а затем становится более отрицательной. Если знаки сегментов меняются в обратной последовательности, то получается отрицательная кривая эффекта Коттона. Энантиомеры всегда дают зеркально-симметричные кривые ДОВ. Если контуры кривых ДОВ какого-либо оптически активного соединения с известной конфигурацией и химически сходной молекулы с неизвестной конфигурацией очень близки, то обе молекулы имеют, вероятно, одинаковые конфигурации. Наоборот, когда контур кривой ДОВ соединения с известной абсолютной конфигурацией является очень близким к зеркальному отражению кривой химически сходного оптически активного вещества, они имеют, видимо, противоположные конфигурации.

Знак эффекта Коттона замещенных циклогексанонов (а также кетостероидов) может быть удовлетворительно предсказан с помощью правила октантов. Аналогичные правила можно разработать и для других классов соединений.

Метод ДОВ более подробно изложен в книге Джерасси [35]. В книге Илиела [36] дается краткое введение в ДОВ и хорошее объяснение правила октантов.

\*) См также [47]. — Прим. ред.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Штерн Э., Тиммонс К.*, Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии, «Мир», М., 1974.
2. *Scott A. I.*, Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products, Pergamon Press (The Macmillan Co.), New York, 1964.
3. *Jaffé H. H., Orchin M.*, Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
4. *Braude E. A.*, Ultraviolet Light Absorption and the Structure of Organic Compounds, Ann. Repts. on Progress Chem., Chemical Society of London. vol. XLII (1945), pp. 105—130.
5. *Braude E. A.*, Ultraviolet and Visible Light Absorption, chapt. 4, pp. 131—194, in Determination of Organic Structures by Physical Methods, Academic Press, New York, 1955.
6. *Duncan A. B. F., Matsen F. A.*, Electronic Spectra in the Visible and Ultraviolet, vol. IX, pp. 581—706, in Technique of Organic Chemistry, A. Weissberger, ed., Interscience, New York, 1956.
7. *Bauman R. P.*, Absorption Spectroscopy, Wiley, New York, 1962.
8. *Rao C. N. R.*, Ultraviolet and Visible Spectroscopy, 2nd ed., Plenum Press, New York, 1967.
9. *Бранд Дж., Эдлингтон Г.*, Применение спектроскопии в органической химии, «Мир», М., 1967.
10. *Phillips J. P.*, Spectra-Structure Correlation, Academic Press, New York, 1964.
11. *Forbes W. F.*, Chapt. 1 in Interpretive Spectroscopy, S. K. Freeman, ed., Reinhold, New York, 1965.
- 12a. Ultraviolet Reference Spectra, Sadtler Research Laboratories, 3314-20 Spring Garden St., Philadelphia, Pa. Sadtler — Reference Spectra — Commonly Abused Drugs UV Spectra, 1972, 300 UV Spectra Sadtler Research Laboratories, Inc. Sadtler Standard Ultraviolet Spectra, 1972, 32 000 spectra in 74 volumes, Sadtler Research Laboratories, Inc.
- 12б. *Большаков Г. Ф., Ватаго В. С., Агрест Ф. Б.*, Ультрафиолетовые спектры гетероогранических соединений, «Химия», Л., 1969.
- 12в. *Hirayama K.*, Handbook of Ultraviolet and Visible Absorption Spectra of Organic Compounds, Plenum Press, New York, 1967.
13. Electronic Spectral Data, vol. I, M. J. Kamlet, ed., Interscience, New York, 1960 Охватывает литературу за период 1946—1952 гг.
14. Organic Electronic Spectral Data, vol. II, H. G. Ungnade, ed., Interscience, New York, 1960. Охватывает литературу за период 1953—1955 гг.
15. Organic Electronic Spectral Data, vol. IV, J. P. Phillips and F. C. Nachod, ed., Interscience, New York, 1963 Охватывает литературу за период 1958—1959 гг.
16. *Hershenson H. M.*, Ultraviolet Absorption Spectra, Index for 1954—1957, Academic Press, New York, 1959.
17. *Lang L.*, Absorption Spectra in the Ultraviolet and Visible Region, Academic Press, New York, 1961—1965, 5 volumes.
18. Ultraviolet Spectral Data. Manufacturing Chemists Association Research Project, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa.
19. *Friedel R. A., Orchin M.*, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, Wiley, New York, 1951. Revised ed., 1958.
20. American Petroleum Institute Research Project 44. Selected Ultraviolet Spectral Data (looseleaf data sheets) 1945—1970, vols. I—III, 1147 pp. Thermodynamics Research Center, Texas A and M.
21. ASTM Index to Ultraviolet and Visible Spectra. ASTM Technical Publication No. 357, American Society for Testing Materials, 1916 Race St., Philadelphia, Pa. (1963).

- 22 UV Atlas of Organic Compounds, Photoelectric Spectrometry Group, London and Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund Butterworths London
- 23 О спектрометрической номенклатуре см журнал «Analytical Chemistry» (декабрьский номер каждого года)
- 24 Burawoy A, Ber 63, 3155 (1930), J Chem Soc 1939, 1177
- 25 Riddick J A Toops E E, Jr, Organic Solvents, vol VII, p 339, in Techniques of Organic Chemistry A Weissberger, ed, Interscience New York, 1955
- 26 Woodward R B, J Am Chem Soc, 63, 1123 (1941)
- 27 Woodward R B ibid, 64, 72, 76 (1942)
- 28a Frank R L Armstrong R Kwiatek J Price H A, J Am Chem Soc 70, 1379 (1948)
- 28b Turner R B, Voitle D M, J Am Chem Soc 73, 1403 (1951)
- 29a Fieser I M, Fieser M Natural Products Related to Phenanthrene Reinhold New York 1949 p 184 ff
- 29b Fieser L M Fieser M, Steroids Reinhold New York, 1959
- 30 Ferguson N F, Nnadi I C, J Chem Educ, 42, 529 (1965)
- 31 Nielson A T, J Org Chem 22, 1539 (1957)
- 32 Doub L, Vandenberg J M J Am Chem Soc, 69, 2714 (1947)
- 33 Doub L, Vandenberg J M, J Am Chem Soc, 71, 2414 (1949)
- 34 Katritzky A R ed, vol II, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Academic Press New York and London 1963
- 35 Джерасси К Дисперсия оптического вращения ИЛ М, 1962
- 36 Elie E L, Stereochemistry of Carbon Compounds, McGraw-Hill, New York 1962, chapt 14
- 37 Klyne W, Optical Rotatory Dispersion, vol 1 in Advances in Organic Chemistry Methods and Results R R Raphael E C Taylor and H Wynberg, eds Interscience New York 1960
- 38 Краббе П Дисперсия оптического вращения и круговой дихроизм в органической химии, «Мир» М 1970

#### Дополнительная литература

- 39 Рао Ч Н Р Электронные спектры в химии, «Мир», М, 1964
- 40 Джаффе Г Орчин М Симметрия в химии, «Мир», М, 1967
- 41 Свердлов О В Электронные спектры в органической химии «Химия», Л, 1973
- 42 Мейстер Т Г Электронные спектры многоатомных молекул, Изд во ЛГУ, Л 1969
- 43 Казицына Л А Куплетская Н Б Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии «Высшая школа» М, 1971
- 44 Герцберг Г Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир» М 1969
- 45 Берштейн И Я Каминский Ю Л Спектрофотометрический анализ в органической химии «Химия» Л 1975
- 46 Кусаков М М Тиманко Н А Титкина М В Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводов, Изд во АН СССР, М, 1963
- 47 Потапов В. М, Стереохимия, «Химия», М, 1976
- 48 Атлас спектров ИК-, УФ-, КР- и ПМР спектры растворителей, Новосибирск 1975
- 49 Справочная литература по молекулярной спектроскопии, Новосибирск, 1974.

## Глава 6

# ПРИМЕРЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО МАСС-, ИК-, ЯМР- И УФ-СПЕКТРАМ

№ соединения	Название, стр	Класс соединения
6-1	Бензилацетат, 462—463	Ароматический сложный эфир
6-2	Диизопропиловый эфир, 466—467	Алифатический эфир
6-3	Диизоамилдисульфид, 470—471	Алифатический сульфид (тиоэфир)
6-4	Метилловый эфир фуран-2-карбоновой кислоты, 474—475	Гетероароматический сложный эфир
6-5	$\beta$ , $\beta'$ -Дибромдиэтиловый эфир, 478—479	Галогензамещенный эфир
6-6	2-Меркаптоэтанол, 482—483	Спиртомеркаптан (тиол)
6-7	Изоэвгенол, 486—487	Ароматическая, олефиновая, простая эфирная и фенольная группы
6-8	Дивинил- $\beta$ , $\beta'$ -тиодипропионат, 490—491	Олефиновая, сложноэфирная и сульфидная (тиоэфирная) группы
6-9	Левулиновая кислота, 494—495	Кетокрбонная кислота
6-10	Гептаналь, 498—499	Алифатический альдегид
6-11	$\gamma$ -Валеролактон, 500—501	Лактон (циклический сложный эфир)
6-12	Дифенилсульфоксид, 504—505	Ароматический сульфоксид
6-13	2,3-Дигидропиран, 508—509	Гетероцикл
6-14	Метилловый эфир масляной кислоты, 512—513	Алифатический сложный эфир
6-15	$\beta$ , $\beta'$ -Тиодипропионитрил, 514—515	Нитрильная (цианидная) и сульфидная (тиоэфирная) группы

Продолжение таблицы

№ соединения	Название, стр.	Класс соединения
6-16	2-Диметиламиноэтилацетат, 518—519	Сложный аминоэфир
6-17	<i>n</i> -Фторстирол, 520—521	Галогенная, олефиновая и ароматическая группы
6-18	4-Хлориндол, 524—525	Галогенпроизводное гетероцикла, полициклическое соединение
6-19	$\epsilon$ -Капролактан, 528—529	Лактан, циклический амид
6-20	Окись дибутилдиформетилфосфина, 532—533	Окись галогензамещенного алифатического фосфина
6-21	Этиловый эфир сорбиновой кислоты, 536—537	Ненасыщенный сложный эфир

Обычно идентификация неизвестного органического вещества начинается с выявления его происхождения, что позволяет сразу сузить круг предполагаемых соединений. Однако из-за того, что для рассматриваемых в данной главе примеров предыстория образцов неизвестна (за некоторым исключением), вещества подобраны согласно следующим требованиям: они являются совершенно чистыми, содержат только углерод, водород, кислород, азот, серу и галогены в любой комбинации, молекулярный вес не превышает 250 (поскольку приведенная таблица изотопных вкладов ограничена этой массой). Даже оставаясь в пределах этих ограничений, можно охватить широкий класс органических соединений.

Дополнительная информация, как, например, метод синтеза, была бы весьма необходима при идентификации соединений, содержащих кроме перечисленных выше элементов еще бор, кремний или фосфор. Но маловероятно, чтобы химик столкнулся с такими веществами, не зная заранее о наличии этих элементов.

Исследователь, интерпретирующий и сравнивающий спектральные данные, всегда находится на грани неопределенности. Какова чистота исследуемого соединения, надежны ли данные по нему, насколько пригодно используемое стандартное вещество? Имеется немного точных данных, либо спектроскопических, либо химических, поэтому ничто не заменит опыта и глубокого знания химии. Здесь невозможно предписать определенную последовательность действий. Обычно на начальном

этапе делаются попытки установить молекулярную формулу, исходя из пика молекулярного иона и изотопных вкладов, что позволяет определить молекулярный вес. В ряде случаев пик молекулярного иона настолько мал, что содержание изотопов нельзя точно измерить. Иногда пик молекулярного иона отсутствует, и тогда пытаются определить молекулярный вес из других данных. Во многих случаях это можно сделать как по характеру фрагментации, так и из других имеющихся спектров. Могут помочь также синтез соответствующих производных и иные методы измерения молекулярных весов или определения элементного состава. Последние достижения органического элементного анализа позволяют определить С, Н, N в образце весом менее одного миллиграмма.

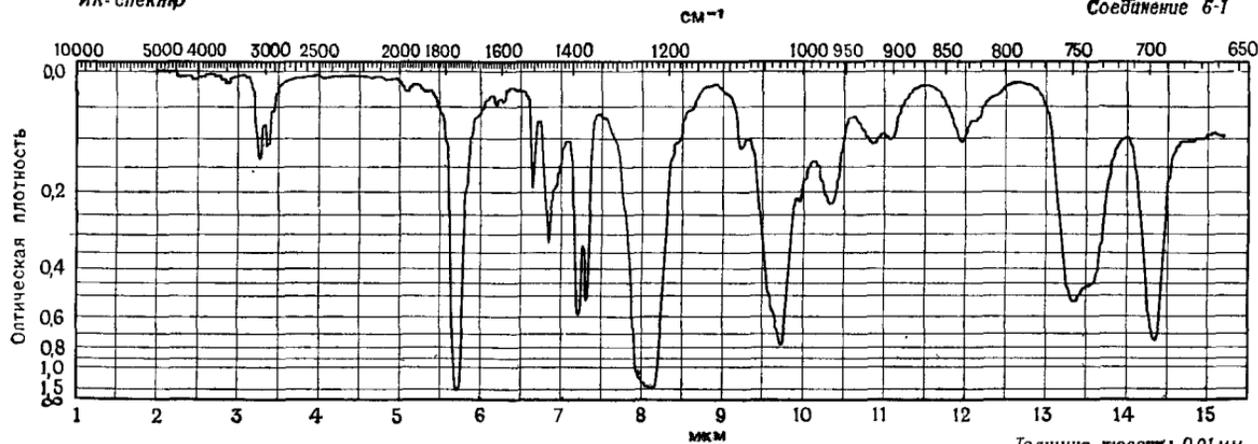
Для выявления более тонких сторон одного из спектров, например ИК-, УФ-, ЯМР- или масс-спектра, используются явно выраженные особенности другого. Достоинство такого подхода состоит в том, что рассмотренные четыре вида спектров взаимно дополняют друг друга. Когда накоплена достаточная информация, постулируется некоторая структура, а спектральные особенности, предсказанные на основании этого, сравниваются с наблюдаемыми спектрами. Для устранения противоречий в предполагаемую структуру вносятся необходимые изменения. Окончательное подтверждение получается сравнением со спектром известного образца данного соединения. Далее будет разобран двадцать один пример.

Не всегда можно прийти к определенной структуре, как нельзя этого сделать ни с одной из систем органического анализа. Однако можно свести возможности по крайней мере к нескольким соединениям (обычно изомерам) и указать пути дальнейшей идентификации.

Масс-спектры получены на приборе фирмы Consolidated Electrodynamics Corporation (модель 21-103С). Нижним пределом, регистрируемым спектрометром, является  $m/e$  20. Пики с относительной интенсивностью менее 3% не приводятся, кроме пика молекулярного иона и изотопного пика. ИК-спектры зарегистрированы на спектрофотометрах фирмы Perkin-Elmer Corporation (модели 221 и 137). Спектры ЯМР получены на спектрометрах фирмы Varian (модели А-60, HR-60 и HA-100); образцы растворялись в четыреххлористом углероде или дейтерохлороформе, в качестве стандарта в раствор вводился 1% тетраметилсилана. УФ-спектры взяты из литературы или записаны на спектрофотометре фирмы Applied Physics (модель Cary 14 M) при рН 7, 1 и 13. Если при рН 1 или 13 изменений в спектрах не происходило, то спектр регистрировался только при рН 7.

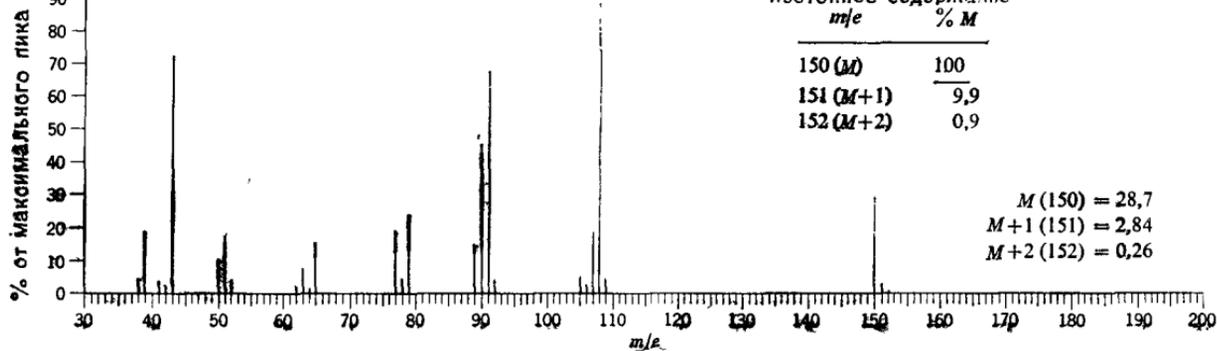
ИК-спектр

Соединение 6-7



Толщина кюветы 0,01 мм

Масса-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



Изотопное содержание

$m/e$	% M
150 (M)	100
151 (M+1)	9,9
152 (M+2)	0,9

$$M(150) = 28,7$$

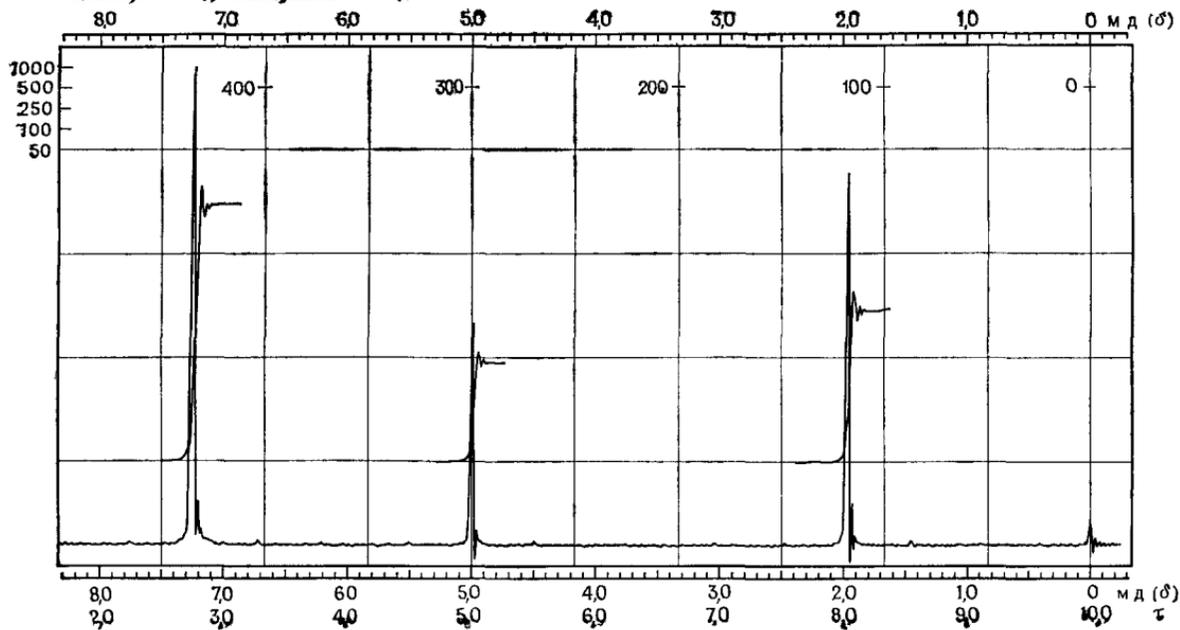
$$M+1(151) = 2,84$$

$$M+2(152) = 0,26$$

Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$		
268	101	252	153
264	158	248 (s)	109
262	147	243 (s)	78
257	194	(s) = плечо	

Спектр ЯМР (растворитель  $\text{CCl}_4$ )



## СОЕДИНЕНИЕ 6-1

Первым шагом при переходе от этих четырех спектров к структуре молекулы является установление молекулярной формулы. Пик, соответствующий иону недиссоциированной молекулы (молекулярному иону), имеет  $m/e$  150; это — молекулярный вес. Четная масса пика молекулярного иона позволяет предположить, что в соединении либо нет атомов азота, либо их число четное. Очевидно, величина пика  $M+2$  исключает и наличие атомов серы или галогенов.

Из приложения А гл. 2 для молекулярного веса 150 находим 29 формул, содержащих только С, Н, N, О. Интенсивность пика  $M+1$  составляет 9,9% молекулярного. Выписываем те формулы, для которых вычисленный изотопный вклад в пик  $M+1$  лежит в пределах между 9,0 и 11,0, а также соответствующие величины пиков  $M+2$ :

Формула	$M+1$	$M+2$
$C_7H_{10}N_4$	9,25	0,38
$C_8H_8NO_2$	9,23	0,78
$C_8H_{10}N_2O$	9,61	0,61
$C_8H_{12}N_3$	9,98	0,45
$C_9H_{10}O_2$	9,96	0,84
$C_9H_{12}NO$	10,34	0,68
$C_9H_{14}N_2$	10,71	0,52

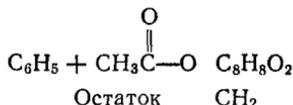
Из этих формул три могут быть исключены сразу, поскольку в них содержится нечетное число атомов азота. Будем ориентироваться на формулу  $C_9H_{10}O_2$ , так как для нее интенсивность пика  $M+2$  ближе всего к рассматриваемому спектру, для которого она равна 0,9%. Отметим, что как интенсивность пика молекулярного иона, так и отношение С/Н в молекулярной формуле указывают на ароматичность.

В ИК-спектре имеется полоса валентных колебаний карбонильной группы около  $1745\text{ см}^{-1}$ . Принимая во внимание наличие в формуле двух атомов кислорода, можно предположить сложный эфир. Для подтверждения этого просматриваем область валентных колебаний С—О—С, в которой около  $1225\text{ см}^{-1}$  находится интенсивная и широкая полоса поглощения, характерная для ацетата. Две интенсивные полосы около  $749$  и  $697\text{ см}^{-1}$  указывают на монозамещенное бензольное кольцо.

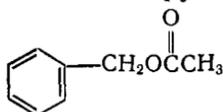
Присутствие кольца и ацетатной группы установлено. Далее, из положения карбонильной полосы видно, что группа С=О не сопряжена с кольцом. Это подтверждается и УФ-спектром по-

глощения, длины волн и интенсивности которого исключают из рассмотрения кетон. Вычитание монозамещенного кольца и ацетатной группы из молекулярной формулы дает следующее:

Молекулярная формула  $C_9H_{10}O_2$



Не требуется большого воображения, чтобы поместить группу  $CH_2$  между кольцом и ацетатной группой и записать



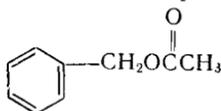
Спектр ЯМР подтверждает эту структуру. Наблюдаются три острых нерасщепленных пика со следующими химическими сдвигами и интегральными интенсивностями:

$\tau$	$\delta$	Интенсивность
2,78	7,22	5
5,00	5,00	2
8,04	1,96	3

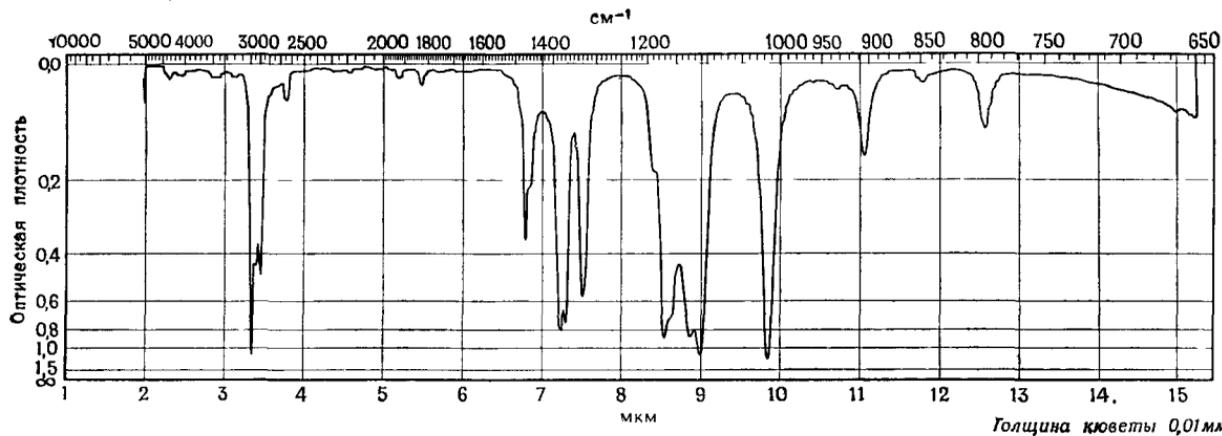
Пять протонов с  $\delta$  7,22,  $\tau$  2,78 являются, конечно, протонами бензольного кольца. Синглет двух протонов с  $\delta$  5,00,  $\tau$  5,00 отвечает метиленовой группе, замещенной фенильной и эфирной группами, а синглет трех протонов с  $\delta$  1,96,  $\tau$  8,04 представляет метильную группу.

Можно получить дополнительное подтверждение предполагаемой структуры, вернувшись к масс-спектру и рассмотрев картину фрагментации (см. приложение Б в гл. 2) с учетом имеющейся информации. Максимальный пик с  $m/e$  108 является перегруппировочным и возникает из-за отщепления ацетильной группы ( $M - 43$ ) и перегруппировки одного атома водорода (см. гл. 2, стр. 60). Интенсивный пик с  $m/e$  91 соответствует бензильному (или тропилиевому) иону, образовавшемуся при разрыве  $\beta$ -связи по отношению к кольцу. Интенсивный пик с  $m/e$  43 обусловлен ацетильным фрагментом. Пики 77, 78, 79 дают дополнительное доказательство наличия бензольного кольца.

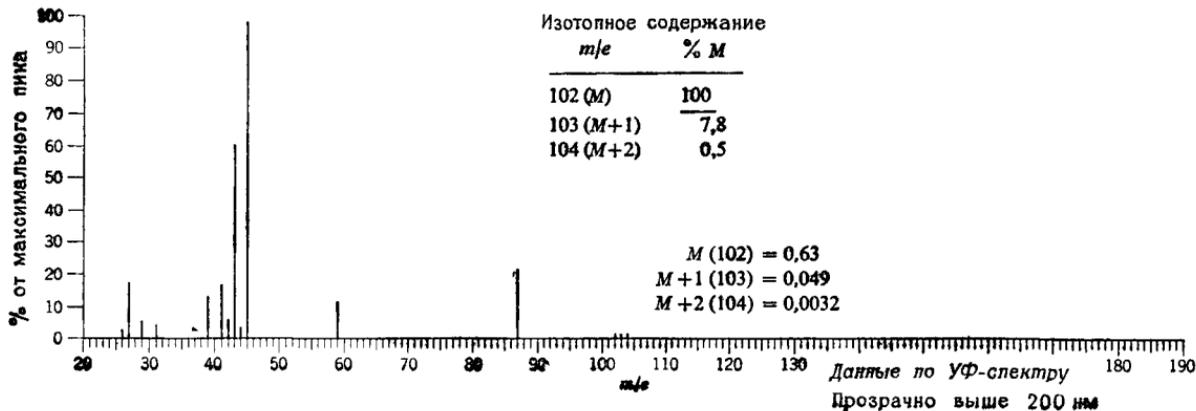
Таким образом, достаточно надежно установлено, что соединением, которому присущи эти спектры, является



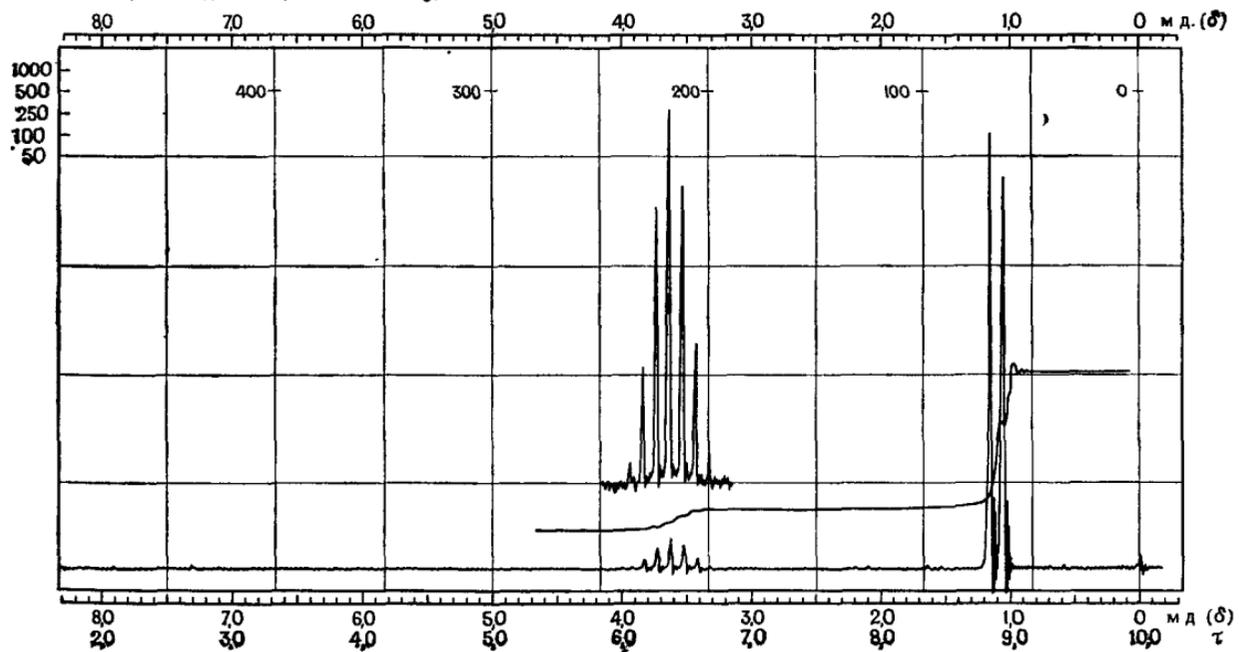
Бензилацетат



Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



Спектр ЯМР (растворитель  $\text{CCl}_4$ )



Имеются, конечно, и другие варианты рассмотрения спектров для идентификации этого соединения. Например, установив молекулярную формулу, можно заметить характеристический сигнал бензольного кольца в спектре ЯМР ( $\delta$  7,22,  $\tau$  2,78). Существование бензольного кольца можно подтвердить типичной «бензойдной» тонкой структурой поглощения в УФ-спектре. Максимальный пик в масс-спектре принято считать перегруппировочным, и пик с  $m/e$  91 непосредственно указывает на бензильную (или тропиловую) структуру. Интенсивный пик с  $m/e$  43 убедительно доказывает наличие группы  $\text{CH}_3\text{CO}$ , о чем свидетельствует также карбонильная полоса в ИК-спектре. Вычитание бензильной и ацетильной групп из молекулярной формулы дает массу 16; рассмотрение ИК-спектра не оставляет сомнений относительно того, как присоединен этот атом кислорода.

Обучающимся полезно записать возможные изомерные структуры и на основании спектроскопических данных их отвергнуть.

### СОЕДИНЕНИЕ 6-2

Выпишем, как обычно, возможные молекулярные формулы (вместе с  $M + 1$  и  $M + 2$ ) для данного молекулярного веса 102:

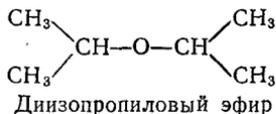
Формула	$M + 1$	$M + 2$
$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$	6,39	0,17
$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2$	7,28	0,23
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	6,75	0,39
$\text{C}_7\text{H}_2\text{O}$	7,64	0,45
$\text{C}_8\text{H}_6$	8,74	0,34

Измеренным величинам  $M + 1$  (7,8) и  $M + 2$  (0,5) лучше всего соответствует формула  $\text{C}_7\text{H}_2\text{O}$ . Но она, так же как и  $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2$ , не имеет смысла. Следующая подходящая формула  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ . Она будет использована для дальнейшего рассмотрения. Атомы серы или галогена не содержатся.

Соединение является алифатическим. Это следует из отношения  $\text{C}/\text{H}$ , общего вида ИК-спектра (хотя валентные колебания  $\text{C}-\text{H}$  находятся при довольно высоких частотах), отсутствия поглощения в УФ-спектре и отсутствия в спектре ЯМР пиков в слабом поле.

В ИК-спектре не наблюдается поглощения карбонильной или гидроксильной группы. Поскольку в молекулярной формуле имеется атом кислорода, рассмотрим какой-либо простой эфир и поищем полосу поглощения связи  $\text{C}-\text{O}$ . В области 1130—1110  $\text{cm}^{-1}$  находим расщепленную полосу.

Спектр ЯМР вполне ясен. Дублет и симметричный гептет с отношением интегральных интенсивностей 6:1 указывают на изопропильную группу. Очевидно, молекула симметрична относительно атома кислорода. Запишем



Дублет 1380 и 1370 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре подтверждает существование изопропильной группы. Несколько повышенная частота валентных колебаний С—Н объясняется присутствием атома кислорода. Сильная полоса 1170 см<sup>-1</sup> принадлежит полосе валентных колебаний С—С, интенсивность которой увеличена за счет разветвления.

Максимальный пик (45) в масс-спектре возникает при двойном разрыве с перегруппировкой атома водорода. Это характерно для α-замещенных простых эфиров. Отрыв метильной группы объясняет появление пика с *m/e* 87. При разрыве связи С—О с сохранением заряда на алкильном остатке появляется интенсивный пик с *m/e* 43 (см. гл. 2, стр. 57).

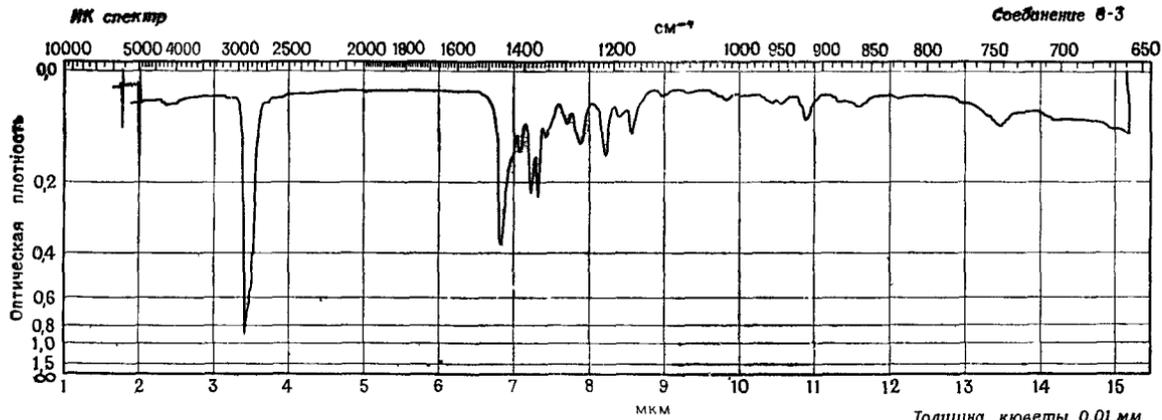
### СОЕДИНЕНИЕ 6-3

Следуя обычной методике, сразу обращаемся к молекулярному иону (пик молекулярного иона с *m/e* 206) и выписываем молекулярные формулы, отвечающие данному молекулярному весу. Однако при рассмотрении пика *M* + 2 сразу становится очевидным, что это соединение содержит не только атомы С, Н, О и N. Пик *M* + 2 слишком мал для атомов хлора и брома (см. табл. II в гл. 2) и слишком велик для атома серы. Но его величина очень хорошо согласуется с наличием двух атомов серы.

Вычтем массу двух атомов серы из 206 и получим 142 — вес остатка молекулы. Теперь составим список возможных молекулярных формул, которые содержатся в таблице под массой 142, и, используя пик *M* + 1 (и тот факт, что число 142 — четное), сузим круг возможных молекулярных формул. Пик *M* + 1 становится равным 12,5 — 2 × 0,78 = 10,9; это соответствует вычитанию вклада двух атомов серы <sup>33</sup>S.

Формула	<i>M</i> + 1
C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O	10,94
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	11,16
C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	12,05

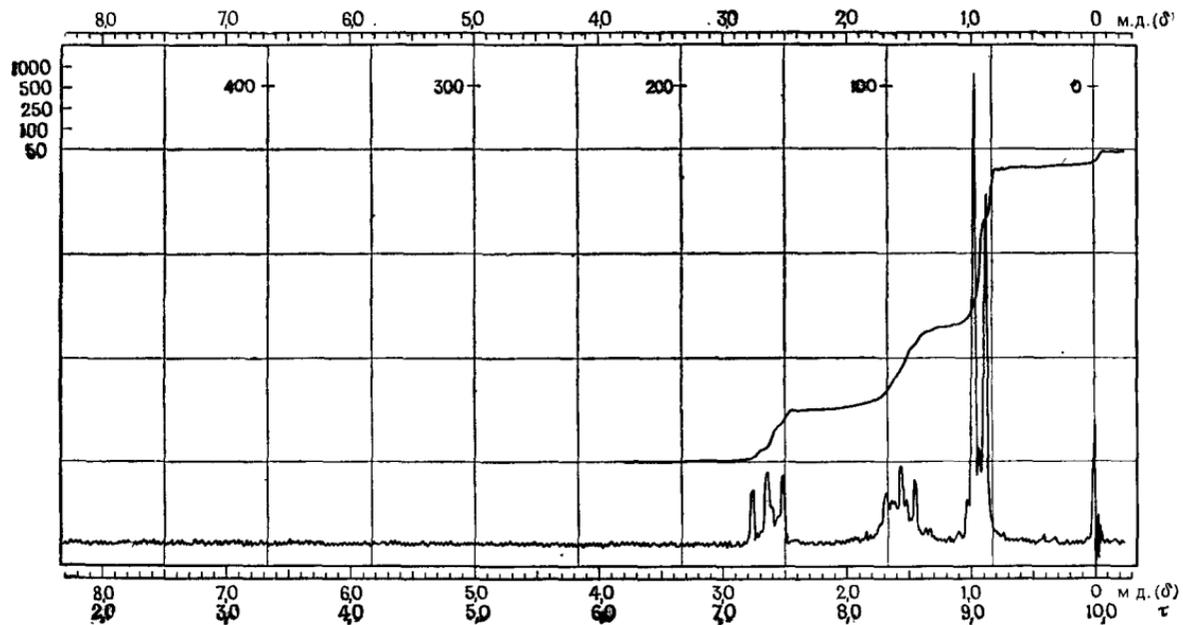
При рассмотрении ИК- и ЯМР-спектров создается твердое убеждение, что это алифатическое соединение. В УФ-спектре существенной информации не содержится. ИК-спектр не



Данные по УФ спектру

$\lambda_{max}$	$lg \epsilon_{max}$
248	2,55

Спектр ЯМР (растворитель  $CDCl_3$ )



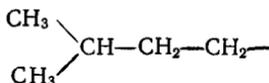
указывает на присутствие атома кислорода; действительно, спектр бедный и в нем практически ничего нет, кроме сильных алифатических полос валентных колебаний C—H в области 2915—2841 см<sup>-1</sup>, деформационных колебаний CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> около 1464 см<sup>-1</sup> и двойного пика около 1381 и 1364 см<sup>-1</sup>, который часто связывается с разветвлениями цепи.

Хотя C<sub>11</sub>H<sub>10</sub> является возможной формулой, в спектрах нет подтверждения ненасыщенности. Поскольку присутствие кислорода не доказано, запишем C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>.

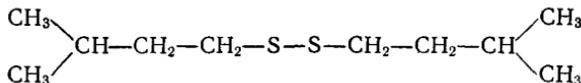
Максимальный пик с *m/e* 43 в масс-спектре позволяет записать CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> или CH<sub>3</sub>CHSCH<sub>3</sub>. По ряду причин выбираем последнее. Максимальный пик больше подходит к распаду разветвленной цепи. Интенсивный дублет в спектре ЯМР типичен для метильных протонов изопропильной группы. С разветвлением цепи уже была связана пара пиков в ИК-спектре.

Обратим внимание на слабо искаженный триплет в спектре ЯМР с δ 2,65, τ 7,35. Он представляет два протона (вероятно, CH<sub>2</sub>) при условии, что шесть протонов относятся к интенсивному метильному дублету. Атом серы, присоединенный к этой метиленовой группе, и объясняет сдвиг в слабое поле.

Интегрирование показывает, что мультиплет с центром около δ 1,55, τ 8,45 содержит три протона. Этот сигнал не может быть связан с метильной группой, так как последняя дала бы скорее кватер, чем триплет в слабом поле. Это должна быть вторая метиленовая группа, связанная с группой CH, чей протон ответствен за появление интенсивного дублета в области сильного поля. Дополнительные пики в области триплета δ 1,55, τ 8,45 должны принадлежать протону CH. Теперь имеется достаточно информации, чтобы изобразить структурный элемент:



Поскольку масса этого фрагмента составляет ровно половину требуемого веса алкильной части, можно проявить немного химического воображения и записать полную структуру:



Дизоамилдисульфид

Хотя картина фрагментации сложна, она подтверждает эту структуру. Интенсивный пик 71 отвечает α-расщеплению по отношению к сере с сохранением заряда на алкильном фрагменте. Пик 136 возникает в результате того же расщепления с переходом атома водорода на серусодержащий фрагмент, на котором остается заряд.

Нельзя строго доказать, что атомы серы являются смежными, хотя УФ-спектр подтверждает дисульфидную структуру. Трудно записать другую формулу, которая бы также отвечала приведенным спектрам. Чтобы решить этот вопрос, необходимо провести восстановительное расщепление рассматриваемого соединения и получить спектры образовавшихся меркаптанов.

Заметим, что типичные искажения в спектре ЯМР возникают из-за виртуального взаимодействия, однако при анализе этой достаточно сильно взаимодействующей спиновой системы предполагалось, что она как бы состоит из нескольких спиновых систем первого порядка.

#### СОЕДИНЕНИЕ 6-4

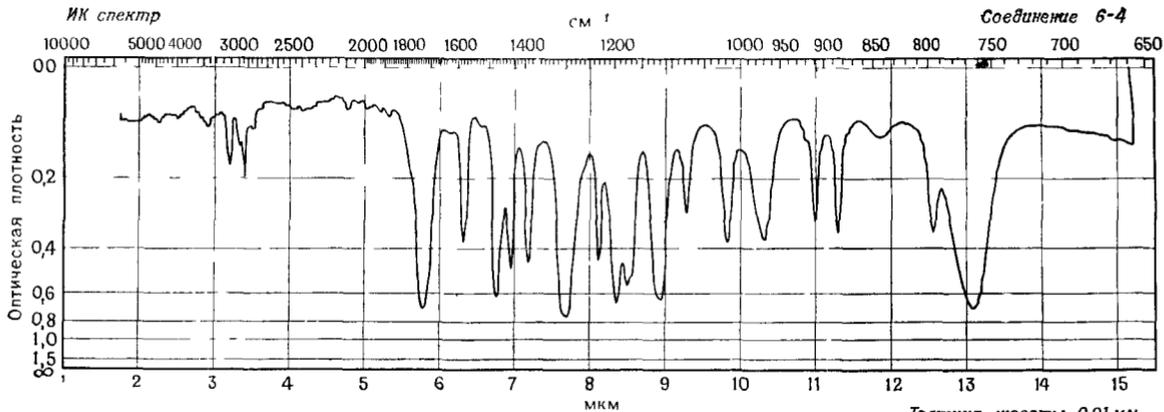
Данным для пика молекулярного иона и пика  $M + 1$  удовлетворяют следующие молекулярные формулы:

Формула	$M + 1$	$M + 2$
$C_5H_6N_2O_2$	6,34	0,57
$C_5H_{10}N_4$	7,09	0,22
$C_6H_6O_3$	6,70	0,79
$C_6H_{10}N_2O$	7,45	0,44

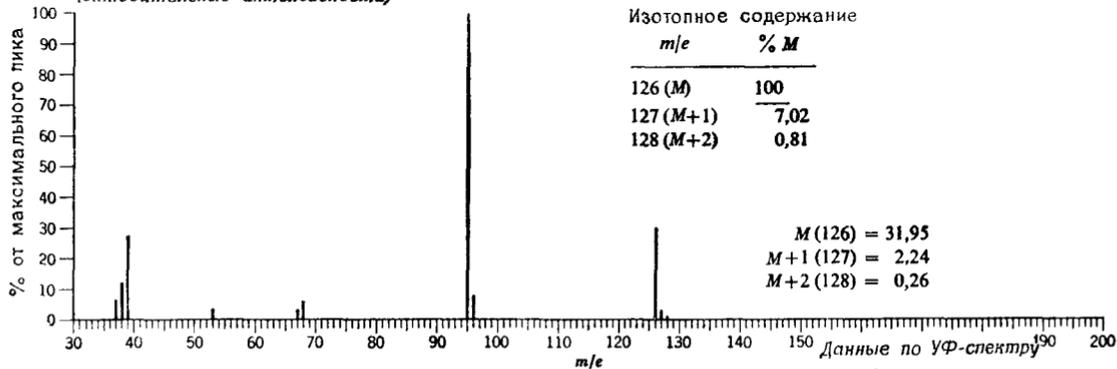
Формула  $C_6H_6O_3$  лучше других соответствует пику  $M + 2$ . Однако следует помнить, что пик  $M + 2$  может быть интенсивнее, чем вычисленный, и формула  $C_6H_6O_3$  принимается как пробная.

Молекулярная формула и общий вид ИК-спектра указывают на ароматичность. Наблюдаются сильные полосы вблизи  $800\text{ см}^{-1}$ , две сильные полосы  $1587$  и  $1479\text{ см}^{-1}$  и полоса средней интенсивности  $3106\text{ см}^{-1}$ . Интенсивная полоса  $250\text{ нм}$  в УФ-спектре подтверждает наличие хромофора, связанного с ароматическим кольцом. Интересная картина в спектре ЯМР в области слабых полей требует присутствия ароматического кольца определенного типа.

Существенной особенностью ИК-спектра является полоса  $C=O$  около  $1730\text{ см}^{-1}$ . Помня, что это, вероятно, соединение с сопряженным хромофором, нужно сделать выбор между кетоном и эфиром. Следует отдать предпочтение сложному эфиру, так как полоса  $C=O$  сопряженного кетона обычно имеет более низкую частоту. Также тщетно будем искать в УФ-спектре длинноволновую  $R$ -полосу сопряженных кетонов (однако отметим, что гетероароматические кетоны не имеют заметной  $R$ -полосы). Ряд сильных полос возникает между  $1420$  и  $1110\text{ см}^{-1}$ , некоторые из них могут быть связаны с поглощением группы  $C=O$  в сложных эфирах. Конечно, эмпирическая формула допускает сложноэфирную группу плюс еще один атом кислорода.



Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



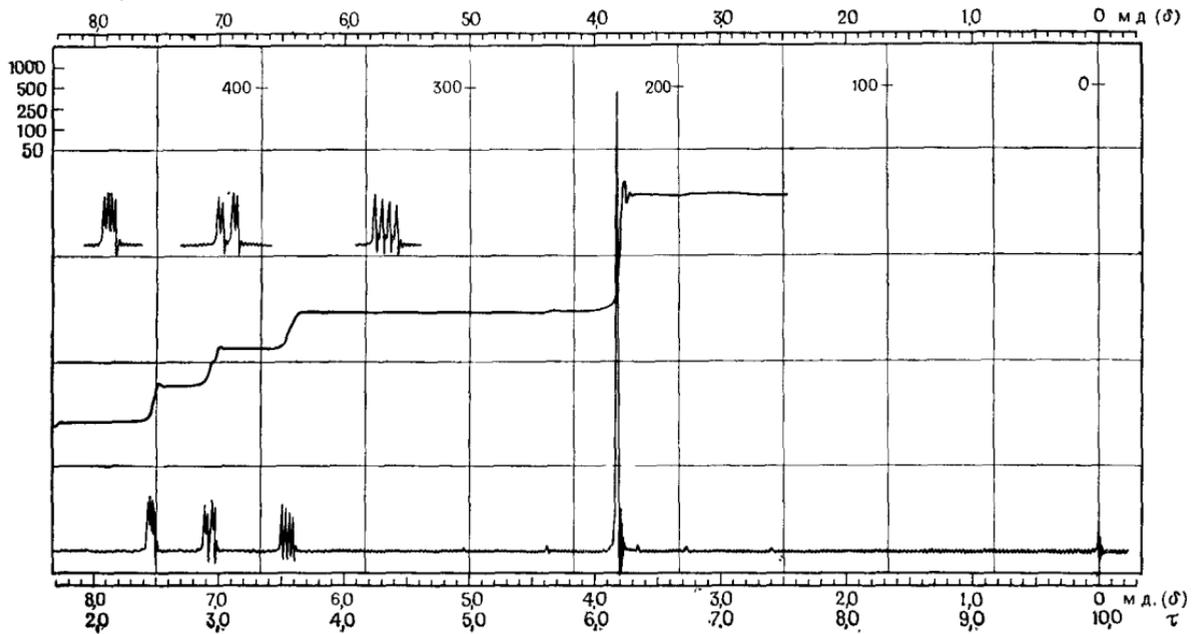
$\lambda_{\text{max}}^{\text{ЭЮН}}$      $\lg \epsilon_{\text{max}}$

220,0 (s)    3,47

250,5        4,13

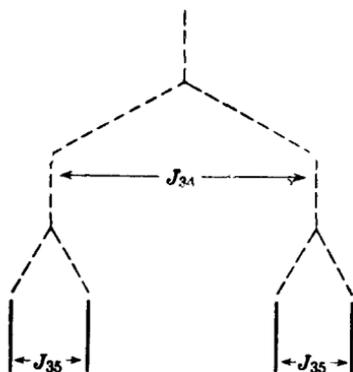
(s) = плечо

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )

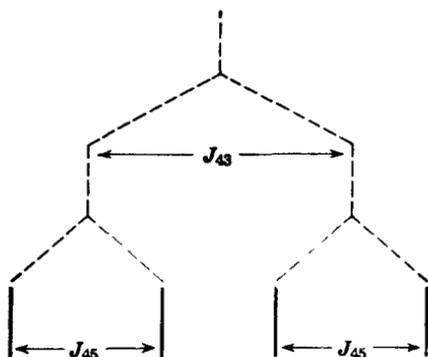




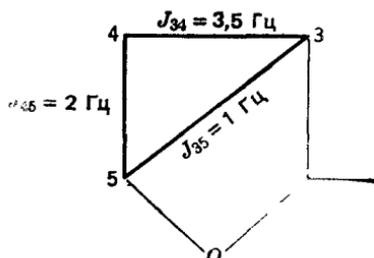
Третий протон взаимодействует с четвертым ( $J_{34} = 3,5$  Гц) и пятым ( $J_{35} = 1$  Гц). Третий протон также показывает дублет дублетов:



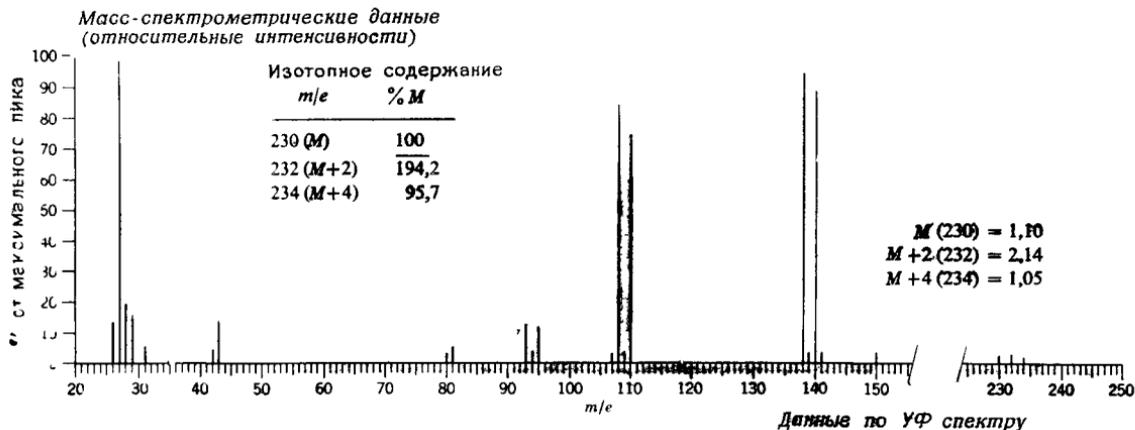
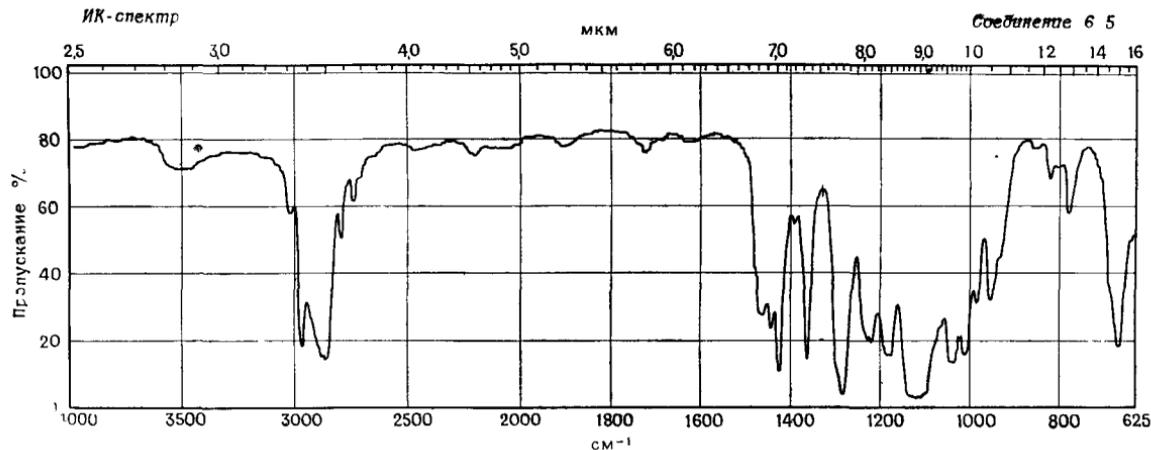
Четвертый протон взаимодействует с третьим ( $J_{43} = 3,5$  Гц) и пятым ( $J_{45} = 2$  Гц). Опять наблюдается дублет дублетов:



Взаимодействия можно представить в следующем виде:



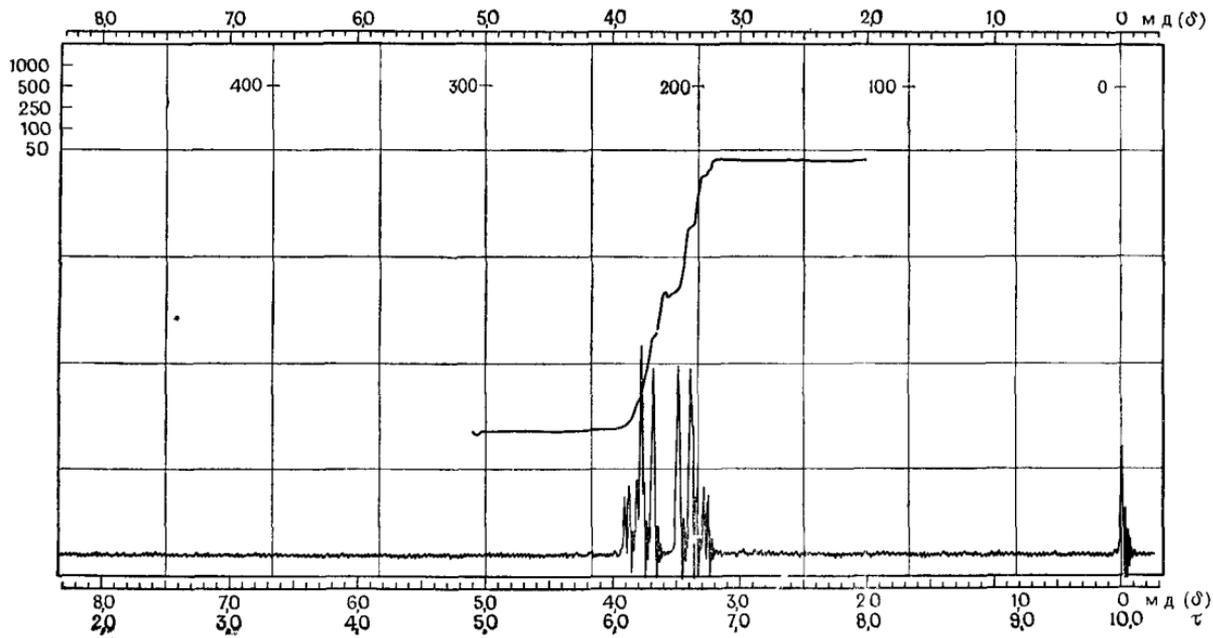
Отметим, что метиловый эфир фуран-3-карбоновой кислоты дал бы совершенно другой спектр ЯМР.



$\lambda_{\text{ЭОП}}^{\text{max}}$   $\epsilon_{\text{max}}$

305 (перегиб) 1,5

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )

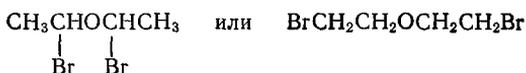


## СОЕДИНЕНИЕ 6-5.

Характерная картина масс-спектра с  $M + 2$  и  $M + 4$  свидетельствует о наличии двух атомов брома. Вычитание  $2 \times 79$  из молекулярного веса дает массу остатка молекулы, равную 72.

Самая интенсивная полоса в ИК-спектре при  $1117 \text{ см}^{-1}$  указывает с большой вероятностью на алифатический простой эфир. Поскольку в молекуле нет азотсодержащих или других кислородсодержащих групп, можно ориентировочно предположить, что остающийся фрагмент имеет формулу  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . Слабый перегиб в УФ-спектре может возникнуть в результате накопления атомов с несвязывающими электронами.

Заметная симметрия спектра ЯМР наводит на мысль о симметрии молекулы. Расположить симметрично фрагменты  $\text{Br}_2$ ,  $-\text{O}-$  и  $\text{C}_4\text{H}_8$  можно двумя способами:



Первое соединение должно дать спектр  $A_3X$ , состоящий из квартета, обусловленного одним протоном в слабом поле ( $\delta \sim 5,0$ ,  $\tau 5,0$ ), и дублета в более сильном поле ( $\delta \sim 2,0$ ,  $\tau 8,0$ ). Второе соединение должно дать спектр  $AA'BB'$ , что и наблюдается.

Хотя картина фрагментации сложна, она хорошо подтверждает выбранную структуру. Характеристические бромсодержащие пары различаются по  $m/e$  138 и 140 (потеря  $\text{CH}_2\text{Br}$  с переносом протона), 108 и 110 (потеря  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  с переносом протона), 93 и 95 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^+$ ).

Это соединение

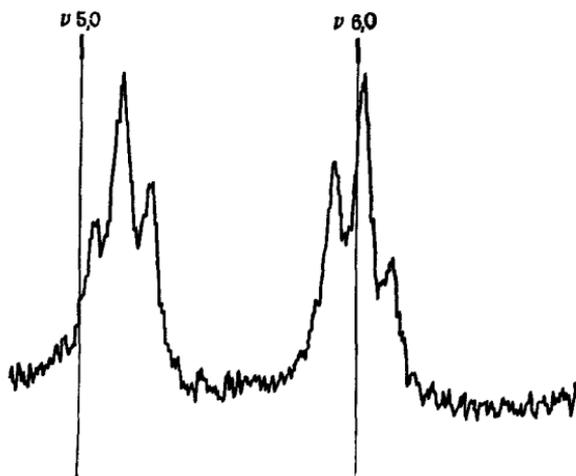


Интенсивная полоса в ИК-спектре около  $1279 \text{ см}^{-1}$  относится к верному колебанию группы  $\text{CH}_2\text{Br}$ .

Группа  $\text{CH}_2$ , соседняя с кислородом, дезэкранирована примерно на 2,15 единицы (обычно сигнал  $\text{CH}_2$  находится при  $\delta 1,25$ ,  $\tau 8,75$ , а  $\text{CH}_2\text{O}$  — при  $\delta 3,40$ ,  $\tau 6,60$ ). Эта метиленовая группа также дезэкранирована атомом брома примерно на 0,48 единицы. Ее вычисленное положение ( $\delta 3,88$ ,  $\tau 6,12$ ) находится в хорошем согласии с наблюдаемым сигналом в слабом поле. Аналогично вычисленное положение метиленовой группы, соседней с атомом брома (около  $\delta 3,40$ ,  $\tau 6,60$ ), также хорошо согласуется с положением сигнала в более сильном поле.

Эта интерпретация спектра ЯМР увязывается с данными, полученными для шифт-реагента  $\text{Eu}(\text{fod})_3$ . В приведенной ниже таблице показано постепенное смещение обоих сигналов в сла-

бое поле при увеличении количества шифт-реагента. Такие результаты находятся в соответствии с изменениями химических сдвигов, которые обратно пропорциональны расстоянию. Спектр ЯМР образца 4 ( $\text{CCl}_4$ , ширина развертки 600 Гц) изображен на рисунке.

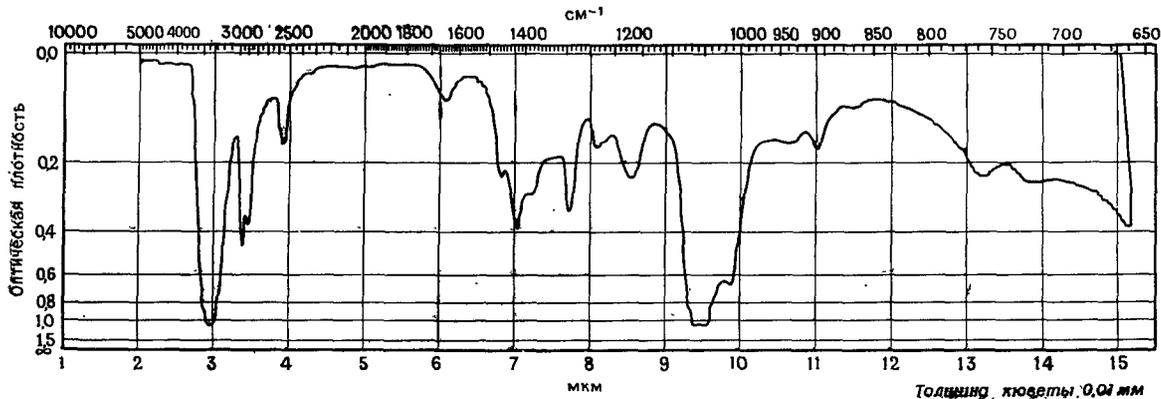


Из таблицы видно, что при увеличении количества шифт-реагента сигнал, находящийся со стороны слабого поля, сильнее

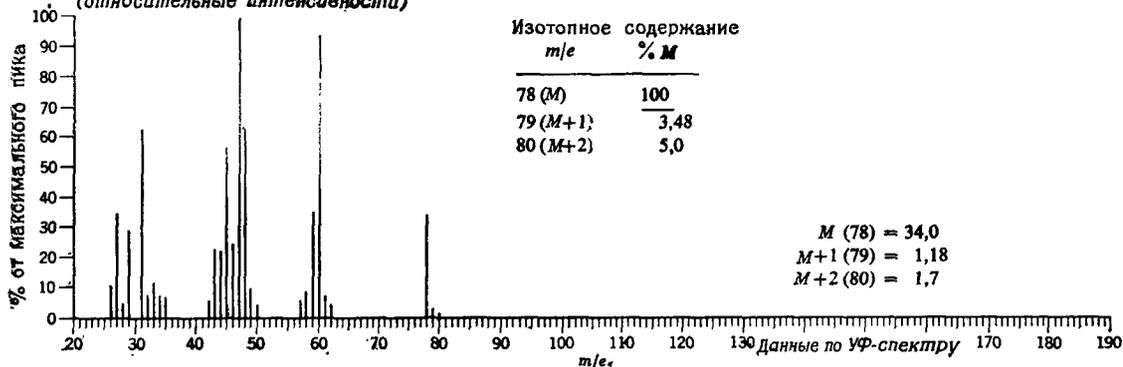
Образец	Мольное отношение $\text{Eu}(\text{fod})_3/\text{эфир}^a$	Химические сдвиги ( $\delta$ )		Изменение в химических сдвигах	
		сигнал в сильном поле	сигнал в слабом поле	сигнал в сильном поле	сигнал в слабом поле
1	0,00	3,35	3,75	—	—
2	0,12	3,60	4,16	+0,25	+0,41
3	0,25	3,80	4,53	+0,45	+0,78
4	0,38	3,98	4,87	+0,63	+1,12

<sup>a</sup> Во всех опытах использовалось 30 ммоль бромированного эфира на 0,5 мл  $\text{CCl}_4$

смещается в слабое поле, чем сигнал со стороны сильного поля. В результате эти сигналы как бы раздвигаются, что свидетельствует о не случайном перекрывании. Поскольку шифт-реагент, как и ожидается, сильнее координируется по атому кислорода (как более нуклеофильному, чем бром), сигнал метиленовых протонов, находящихся в  $\alpha$ -положении по отношению к кислородному протону, в исходном спектре расположен в более



Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



Изотопное содержание

<i>m/e</i>	% M
78 (M)	100
79 (M+1)	3,48
80 (M+2)	5,0

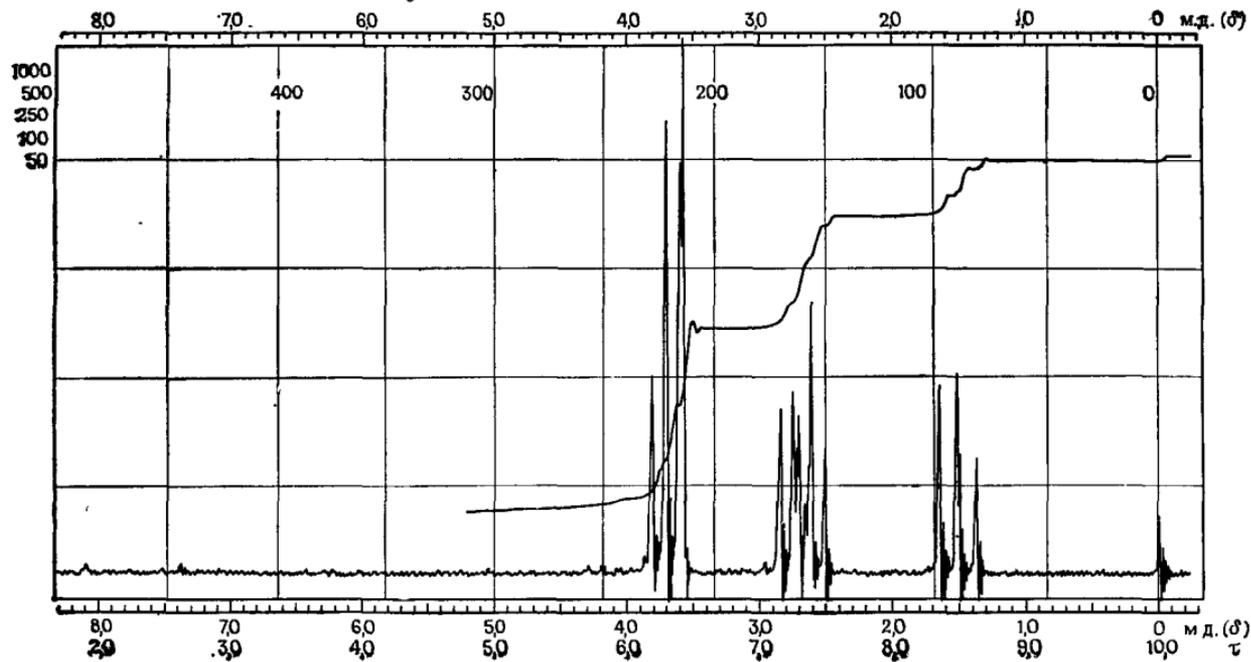
M (78) = 34,0  
M+1 (79) = 1,18  
M+2 (80) = 1,7

Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{max}}$ нм	$\epsilon_{\text{max}}$
232	136

*нм* = перегиб

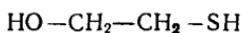
Спектр ЯМР (растворитель  $CDCl_3$ )





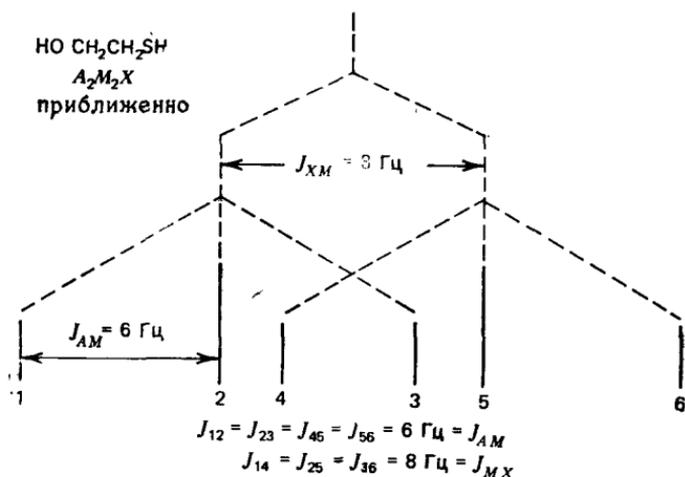
казаться неразумным. Но необходимо принять во внимание несколько факторов. Во-первых, положения пиков ОН и SH зависят от концентрации. Поскольку группа ОН образует более сильные водородные связи, чем SH, при данной концентрации она, вероятно, будет находиться в еще более слабом поле. Во-вторых, протон ОН при нормальных условиях подвергнется быстрому обмену и проявится в виде синглета; протон SH при тех же условиях не будет быстро обмениваться (по крайней мере в неводном растворителе), и его сигнал расщепится на соседней метиленовой группе.

Спектр ЯМР представляет систему  $AA'MM'X$  (если пренебречь быстрообменивающимся гидроксильным протоном), но ее можно также рассматривать как систему  $A_2M_2X$  и исследовать взаимодействия  $A_2M_2$  и  $M_2X$ :

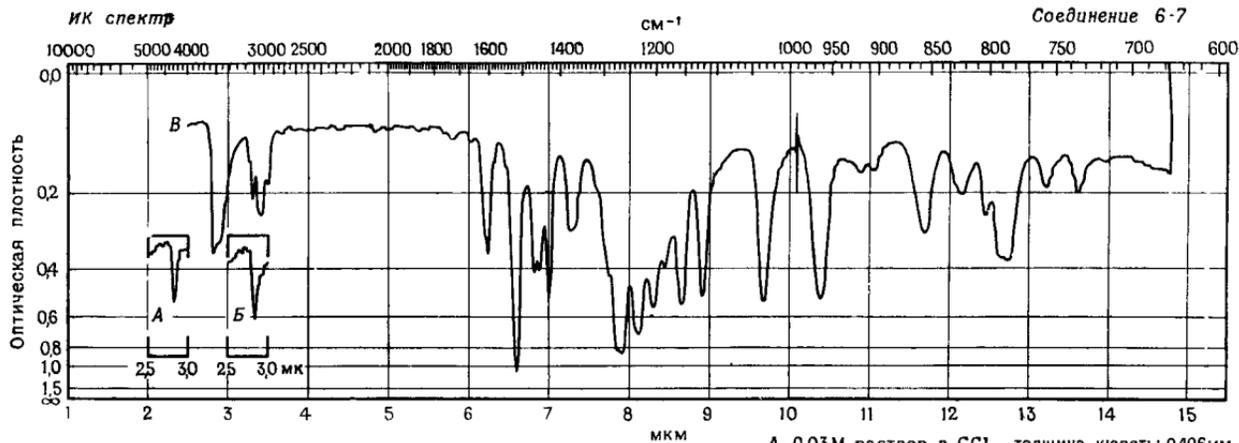


$$AA'MM'X = \sim A_2M_2X$$

Тогда видно, что триплет в сильном поле (со слабым расщеплением второго порядка среднего пика) представляет протон SH, взаимодействующий с (расщепляющийся на) соседней метиленовой группой, причем константа взаимодействия равна 8 Гц. Соседняя метиленовая группа расщепляется протоном SH в дублет (естественно, с константой 8 Гц), а другая метиленовая группа — опять в триплет с константой взаимодействия 6 Гц. Это несколько искаженная система  $A_2M_2X$  с двумя константами взаимодействия. Идеальная схема имеет следующий вид:



Сигналы в слабых полях должны состоять из триплета с константой взаимодействия 6 Гц и содержать сигнал протона ОН.

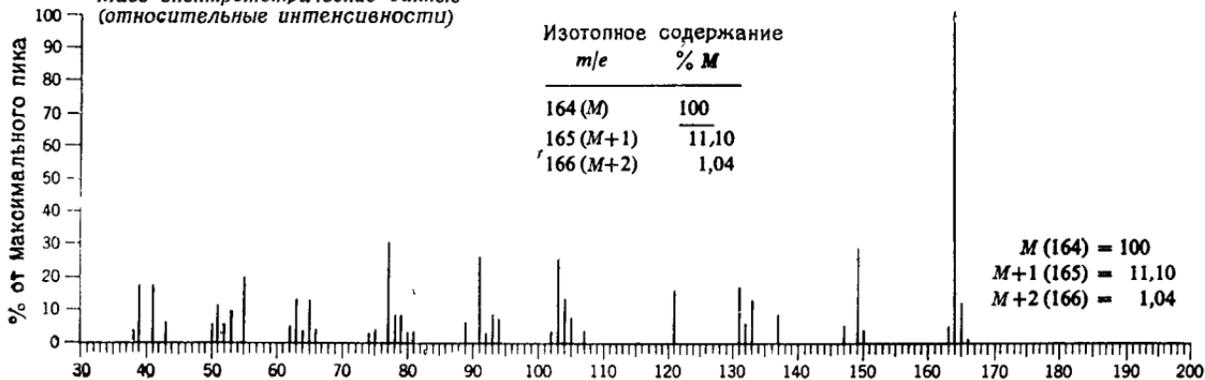


А - 0,03М раствор в  $\text{CCl}_4$ , толщина кюветы 0,406мм  
 Б - 1,0М раствор в  $\text{CCl}_4$ , толщина кюветы 0,01мм  
 В - жидкая пленка

Масс-спектрометрические данные  
 (относительные интенсивности)

Изотопное содержание

$m/e$	% M
164 (M)	100
165 (M+1)	11,10
166 (M+2)	1,04



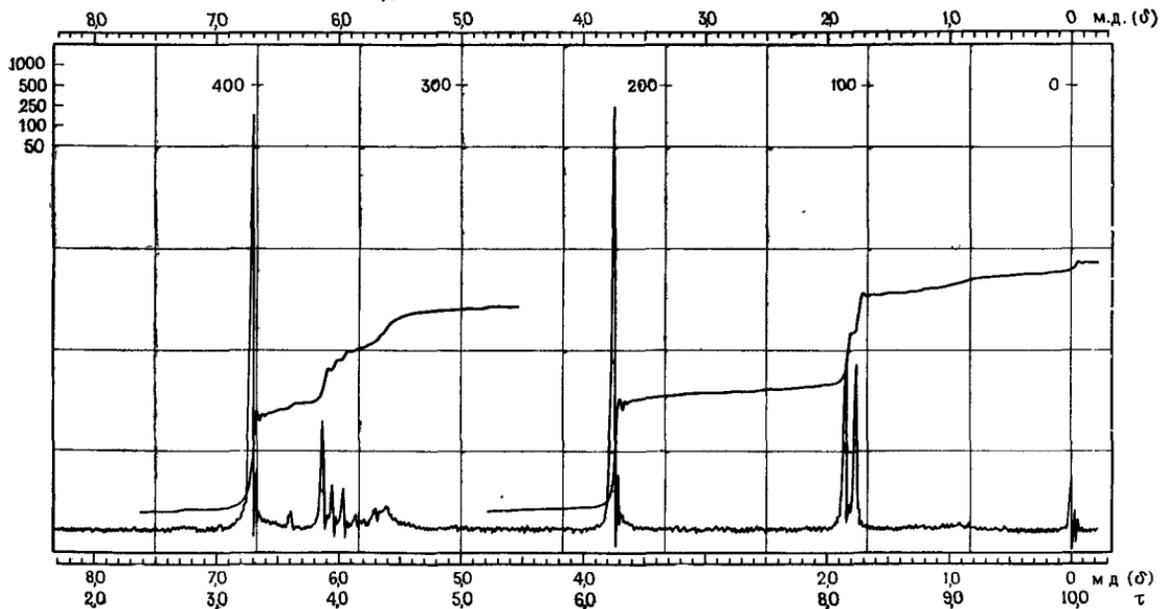
Данные по УФ-спектру

	$\lambda_{\text{вон}}^{\text{max}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$
pH 7	263	4,2
	300 (s)	3,6

pH 13	288	4,0
	315 (s)	3,8

(s) = плечо

Спектр ЯМР (растворитель  $\text{CCl}_4$ )



Действительно, наблюдается триплет, пик которого со стороны сильных полей искажен сигналом протона ОН, почти совпадающим с ним. Сигнал гидроксильного протона может быть сдвинут изменением концентрации, растворителя или температуры. Оба сигнала ОН и SH можно устранить встряхиванием образца с тяжелой водой; это привело бы к вырождению мультиплета  $\text{CH}_2\text{S}$  в симметричный «кажущийся триплет».

Искажения в спектре возникают из-за предельных величин  $\Delta\nu/J$ .

### СОЕДИНЕНИЕ 6-7

Данным для пика молекулярного иона и пика  $M+1$  соответствуют следующие молекулярные формулы, из которых исключены бессмысленные и содержащие нечетное число атомов азота:

Формула	$M+1$	$M+2$
$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	9,61	0,81
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$	10,36	0,49
$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$	9,97	1,05
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	10,72	0,72
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	11,08	0,96
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$	11,83	0,64

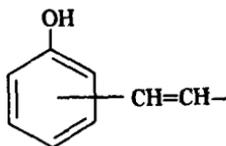
По пику  $M+2$  можно временно исключить  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$  и  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . На присутствие ароматического кольца указывает пик в спектре ЯМР при  $\delta$  6,70,  $\tau$  3,30 (сигнал заметно сдвинут в сторону сильных полей по сравнению с незамещенным бензольным кольцом) и общий вид ИК-спектра. В ИК-спектре наблюдаются слабая полоса  $3030\text{ см}^{-1}$ , сильные полосы между  $1600$  и  $1430\text{ см}^{-1}$  и несколько полос средней интенсивности в низкочастотной области. Дополнительным подтверждением ароматичности служит то обстоятельство, что в масс-спектре пик молекулярного иона является и максимальным.

Для ИК-спектра характерна довольно интенсивная полоса  $3510\text{ см}^{-1}$ . Это полоса валентных колебаний либо ОН, либо NH. Для подтверждения поглощения группы ОН обращаемся к области между  $1230$  и  $1010\text{ см}^{-1}$ , но большое число полос в указанном интервале не позволяет сделать однозначного отнесения.

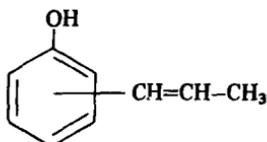
Ценную информацию дает УФ-спектр. Сдвиг длины волны максимума поглощения при рН 13 указывает на фенол. Далее, интенсивная  $K$ -полоса ( $\lambda_{\text{max}} = 263\text{ нм}$ ) служит признаком хромофора, сопряженного с кольцом. Поскольку карбонильная полоса в ИК-спектре отсутствует, следует предположить группу  $\text{C}=\text{C}$ . Эта возможность быстро подтверждается поглощением олефинового протона в спектре ЯМР около  $\delta$  6,0,  $\tau$  4,0. Интен-

сивная полоса в ИК-спектре при  $965\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии *транс*-олефиновых протонов. Полоса  $1605\text{ см}^{-1}$  может быть частично отнесена к валентным колебаниям сопряженной связи  $\text{C}=\text{C}$ .

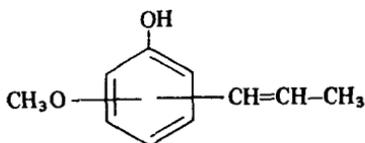
На данном этапе имеем следующую информацию:



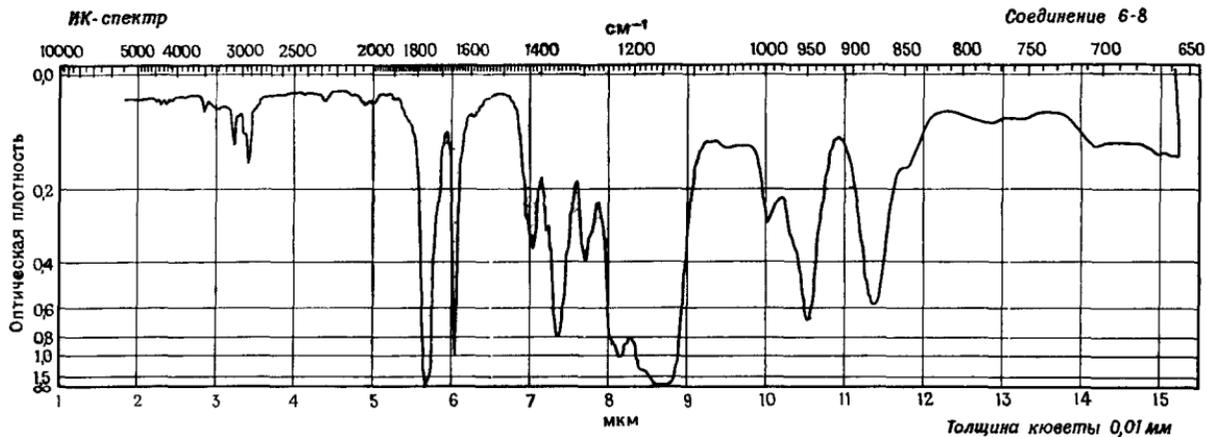
Обратим теперь внимание на дублет с центром  $\delta$  1,81,  $\tau$  8,19. Величина химического сдвига указывает на аллильное положение метильной группы, которая обуславливает появление дублета. Запишем



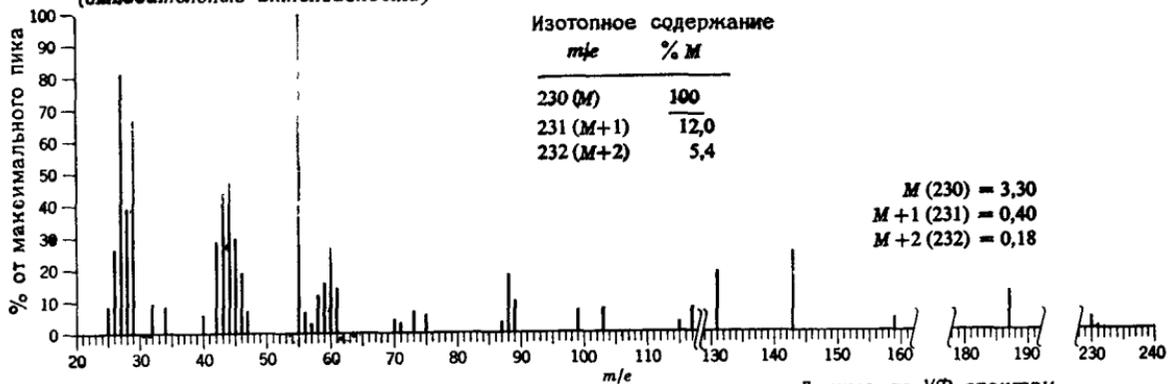
Рассмотрим сигнал синглета в спектре ЯМР с  $\delta$  3,75,  $\tau$  6,25. Его интегрирование показывает, что ему соответствуют три протона; эта метильная группа может быть соединена с кольцом, кислородом, азотом или четвертичным углеродом. Сдвиг синглета лучше всего можно объяснить, если принять, что метильная группа связана с кислородом, который присоединен к кольцу. Получим следующее:



Молекулярный вес этой структуры равен 164, а брутто-формула  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Бензольный сигнал с  $\delta$  6,70,  $\tau$  3,30 содержит три протона; сложный олефиновый мультиплет также обусловлен тремя протонами. Очевидно, фенольный протон скрыт олефиновым мультиплетом; его сигнал может быть либо смещен путем изменения температуры, растворителя или концентрации, либо исключен встряхиванием образца с тяжелой водой. Гидроксильному протону, вероятно, принадлежит уширенный пик с  $\delta \sim 5,60$ ,  $\tau$  4,40. Олефиновый протон, близкий к кольцу, представлен сильно искаженным дублетом ( $J \sim 16$ ) с центром тяжести при  $\delta \sim 6,2$ ,  $\tau$  3,8.

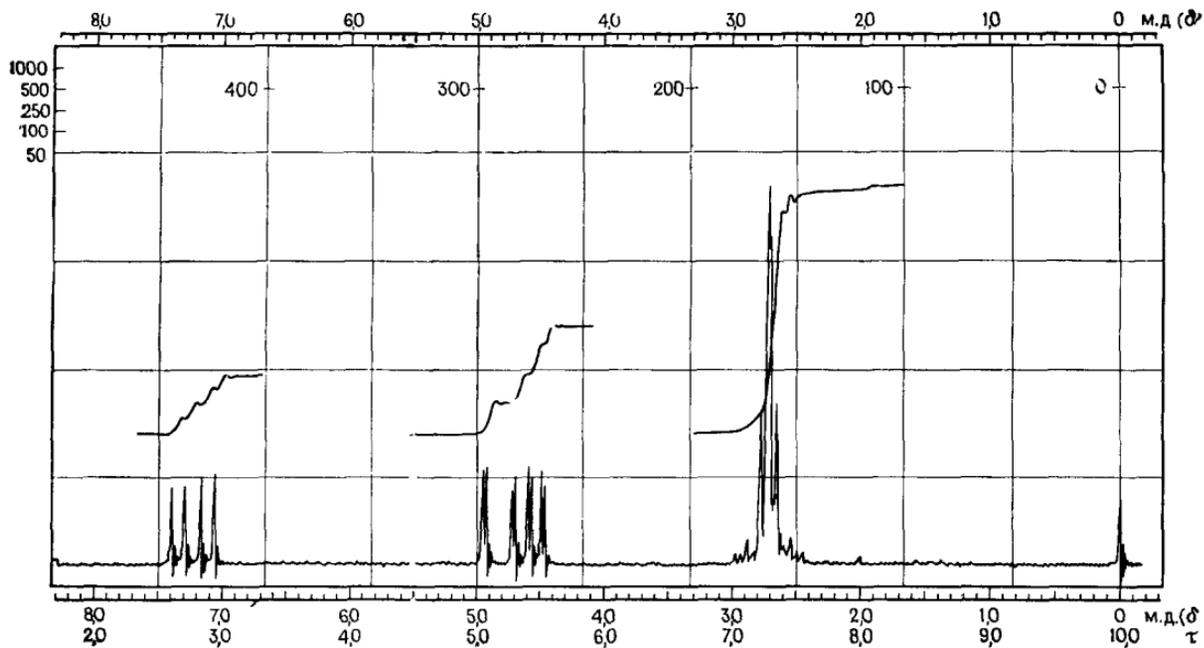


**Масс-спектрометрические данные**  
(относительные интенсивности)



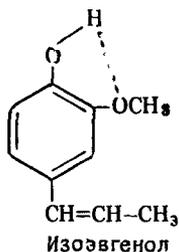
Данные по УФ-спектру  
Выше 210 нм полос поглощения нет

спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



Определить положения заместителей довольно трудно. Как известно, нельзя полагаться на внеплоскостные деформационные колебания C—H в длинноволновой части ИК-спектра из-за полярной природы заместителей. Спектр ЯМР, который обычно весьма полезен при определении изомеров, в данном случае мало пригоден, так как величина сдвига для всех протонов кольца одинакова. Можно заметить, что полоса фенольной группы OH в ИК-спектре имеет необычно высокое волновое число для чистого образца и не смещается при разбавлении; это доказывает наличие внутримолекулярной водородной связи с эфирным кислородом. Положение метоксигруппы в пространстве не препятствует образованию такой внутримолекулярной водородной связи, если она находится в *орто*-положении. Спектр фрагментации сложен.

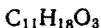
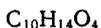
Однако химик-органик в этом соединении скорее всего признает изоэвгенол и будет прав, записав структурную формулу



Если же он не догадается, что данное соединение — изоэвгенол, то у него хватит знаний, чтобы воспользоваться реакцией разложения. Он может с успехом проозонировать двойную связь и идентифицировать ванилин.

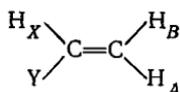
#### СОЕДИНЕНИЕ 6-8

Пик  $M + 2$  указывает на содержание в молекуле одного атома серы. Поэтому для остатка молекулы с массой 198 (после исправления  $M + 1$  на присутствие изотопа  $^{33}\text{S}$  и отбрасывания бессмысленных формул и формул, содержащих нечетное число атомов азота) выбираем следующие возможные формулы:



ИК-спектр дает явную и обширную информацию. Полоса  $1760\text{ см}^{-1}$  совместно с интенсивной, широкой полосой поглощения с максимумом  $1150\text{ см}^{-1}$  указывает на сложноэфирную группу, хотя заметим, что полоса  $\text{C}=\text{O}$  в сложных эфирах находится в области более высоких частот. Олефиновая связь идентифицируется, конечно, по узким полосам поглощения  $3090$  и  $1650\text{ см}^{-1}$ . В этом случае, учитывая необычную интенсивность последней полосы, не будет ошибкой отнесение интенсивных полос  $949$  и  $878\text{ см}^{-1}$  к винильной группе. В ИК-спектре нет доказательств присутствия ароматического кольца, азотсодержащих, других кислородсодержащих групп или сульфгидрильной группы. Вероятно, это сульфид.

Спектр ЯМР находится в хорошем согласии со сделанными предположениями. Можно ожидать, что винильная группа принадлежит спиновой системе  $ABX$  или  $ABC$ . Из-за сильного дезэкранирования одного из винильных протонов эта группа поразительно близка к системе  $ABX$ :

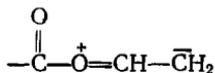


Однако ее можно анализировать и как систему  $AMX$ . Сигнал протона  $X$  с  $\delta 7,21$ ,  $\tau 2,79$  состоит из двух пар пиков ( $J_{AX}=14$  Гц,  $J_{BX}=7$  Гц). То же самое можно сказать о протоне  $A$  с  $\delta 4,81$ ,  $\tau 5,19$  ( $J_{AX}=14$  Гц,  $J_{AB}=2$  Гц) и протоне  $B$  с  $\delta 4,52$ ,  $\tau 5,48$  ( $J_{BX}=7$  Гц,  $J_{AB}=2$  Гц).

На данном этапе рассуждений доказано существование фрагментов  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CO}-$  и  $\text{CH}=\text{CH}_2$ . Если винильная группа

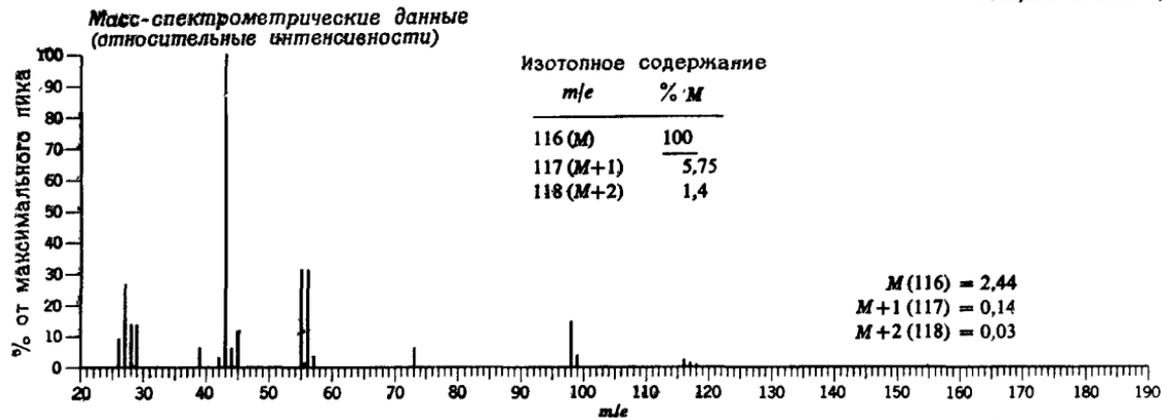
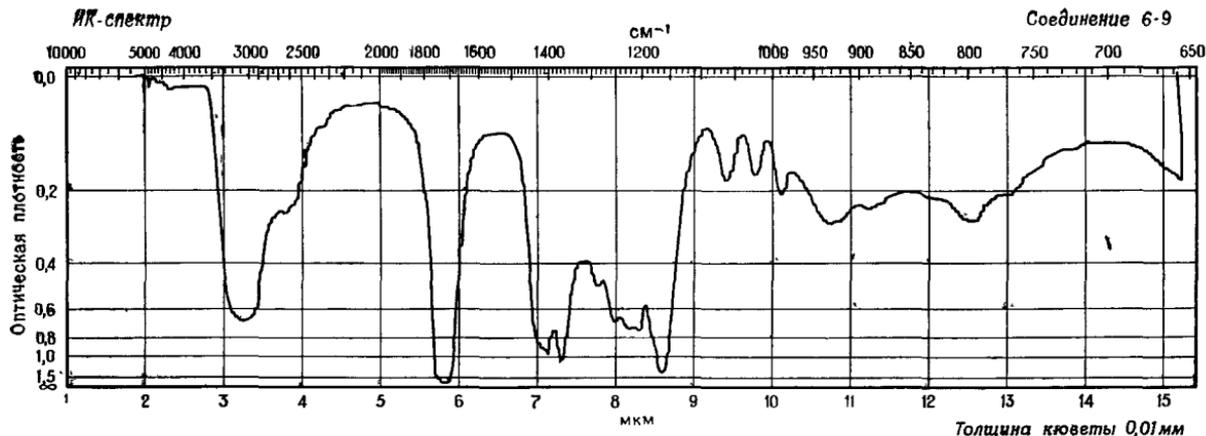


присоединена к атому кислорода сложноэфирной группы, то дезэкранирование винильного протона и частично экранирование положения концевых протонов можно объяснить вкладом резонансной структуры:



Полоса  $\text{C}=\text{O}$  в ИК-спектре указывает на сложный виниловый эфир.

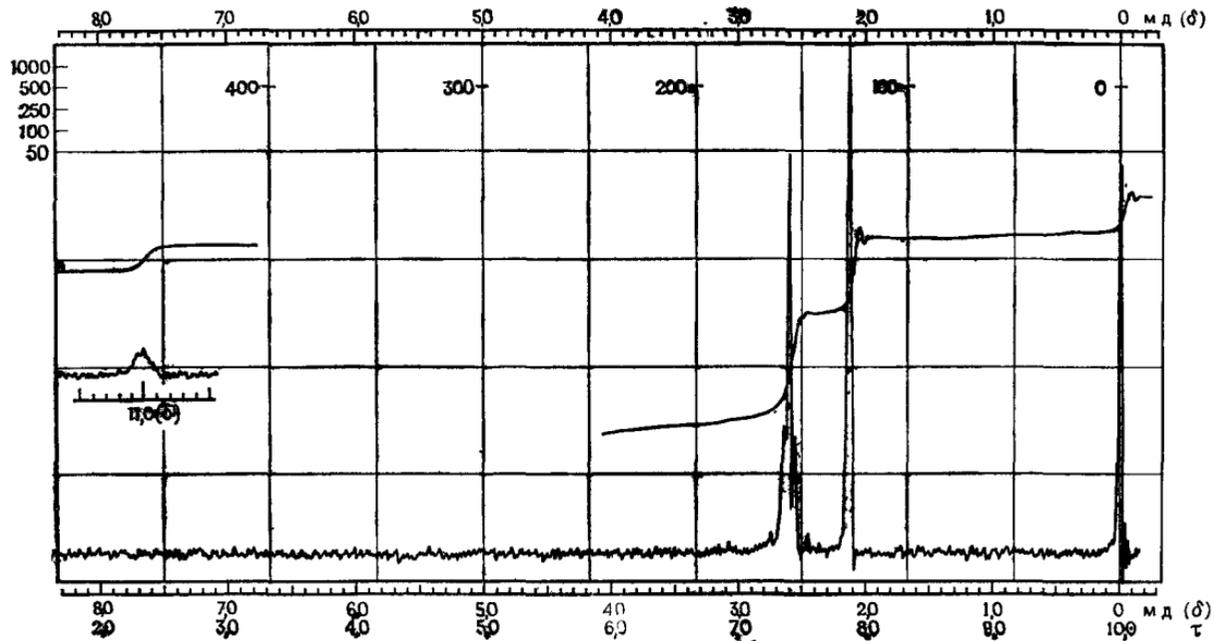
В спектре ЯМР при переходе от слабого к сильному полю отношение числа протонов составляет  $1:2:4$ . Мультиплет от четырех протонов с центром около  $\delta \sim 2,7$ ,  $\tau 7,3$  может быть отнесен к очень замкнутой системе  $A_2B_2$ , возникающей от двух соседних аналогичным образом экранированных метиленовых групп  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  (см. рис. 37, *г* в гл. 4).



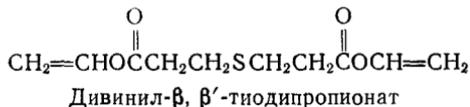
Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{max}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$
262	1,5

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



Сумма этих фрагментов равна половине веса части молекулы, не содержащей серу. Этот факт и симметричный вид спектра ЯМР позволяют соединить фрагменты в симметричный сульфид, который находится в соответствии с одной из возможных молекулярных формул  $C_{10}H_{14}O_4(S)$ :



Картина фрагментации сложна, но из нее может быть извлечена информация, подтверждающая эту структуру. Пик с  $m/e$  187 отражает потерю фрагмента  $\text{OCH}=\text{CH}_2$ , а пик с  $m/e$  131 обусловлен разрывом связи  $\text{C}-\text{S}$  с сохранением заряда на сере. Максимальный пик с  $m/e$  55 возникает, вероятно, при последовательном разрыве связей  $\text{C}-\text{S}$  и  $\text{C}-\text{O}$  с переносом протона и связан с фрагментом  $\text{CH}_2=\text{CHC}=\text{O}$ . Интенсивный пик с  $m/e$  27 представляет фрагмент  $\text{CH}_2=\text{CH}$ . Отсутствие массы ( $M - \text{H}_2\text{S}$ ) является дополнительным доказательством в пользу сульфида, а не меркаптана.

Используя величины сдвигов для α- и β-положений, приведенные в приложении к гл. 4, можно вычислить положение пиков для  $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$  ( $\delta$  2,70,  $\tau$  7,30) и для  $\text{CH}_2\text{S}$  ( $\delta$  2,75,  $\tau$  7,25), что хорошо согласуется с экспериментом.

#### СОЕДИНЕНИЕ 6-9

Выпишем те молекулярные формулы для массы 116 (молекулярный ион), которые близки к величине  $M + 1$ , равной 5,75%:

Формула	$M + 1$	$M + 2$
$C_3H_8N_4O$	4,94	0,30
$C_4H_4O_4$	4,54	0,88
$C_4H_8N_2O_2$	5,29	0,52
$C_4H_{12}N_4$	6,04	0,16
$C_5H_8O_3$	5,65	0,73
$C_5H_{12}N_2O$	6,40	0,37
$C_6H_{12}O_2$	6,75	0,59

Формулами, лучше всего соответствующими величинам  $M + 1$  и  $M + 2$  (1,4%), являются  $C_4H_4O_4$ ,  $C_4H_8N_2O_2$ ,  $C_5H_8O_3$  и  $C_6H_{12}O_2$ .

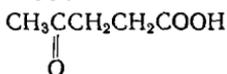
ИК-спектр указывает на алифатическую карбоновую кислоту. Отмечаем очень широкую полосу поглощения ( $3330-2300 \text{ см}^{-1}$ ), связанную с валентными колебаниями группы  $\text{OH}$  и

имеющую характерную форму с низкочастотной стороны. Интенсивная полоса  $C=O$  при  $1715\text{ см}^{-1}$  подтверждает наличие алифатической карбоновой кислоты. Хорошее доказательство присутствия карбоксильного кислотного протона находим и в спектре ЯМР при  $\delta 11,0$ ,  $\tau -1,0$ .

Однако УФ-спектр вносит поправку. Слабое поглощение в области  $262\text{ нм}$  указывает на алифатический несопряженный кетон. В ИК-спектре имеется только одна карбонильная полоса, но она довольно широка и должна принадлежать и кетону и группе  $C=O$  кислоты. Картина фрагментации не соответствует обычной алифатической карбоновой кислоте, например отсутствует ярко выраженный пик с массой 60. Поскольку в молекуле содержится кетонная группа, предполагаем, что максимальный пик с  $m/e$  43 в масс-спектре принадлежит  $CH_3C=O$ . Теперь имеем фрагменты  $CH_3C=O$  и  $COOH$ , суммарная масса которых равна 88. Остается неизвестная масса 28, которая связана либо с  $C=O$ , либо с  $CH_2-CH_2$ , либо с  $N_2$ .

Спектр ЯМР позволяет сделать определенный выбор. Интенсивный синглет  $\delta 2,12$ ,  $\tau 7,88$  должен принадлежать группе  $CH_3$ , связанной с кетонным карбонилем. Если этот сигнал вызван тремя протонами, то пик с  $\delta 2,60$ ,  $\tau 7,40$  отвечает четырем протонам. Он должен быть обусловлен соседними метиленовыми группами, которые имеют почти одинаковый химический сдвиг (система  $AA'BB'$ ).

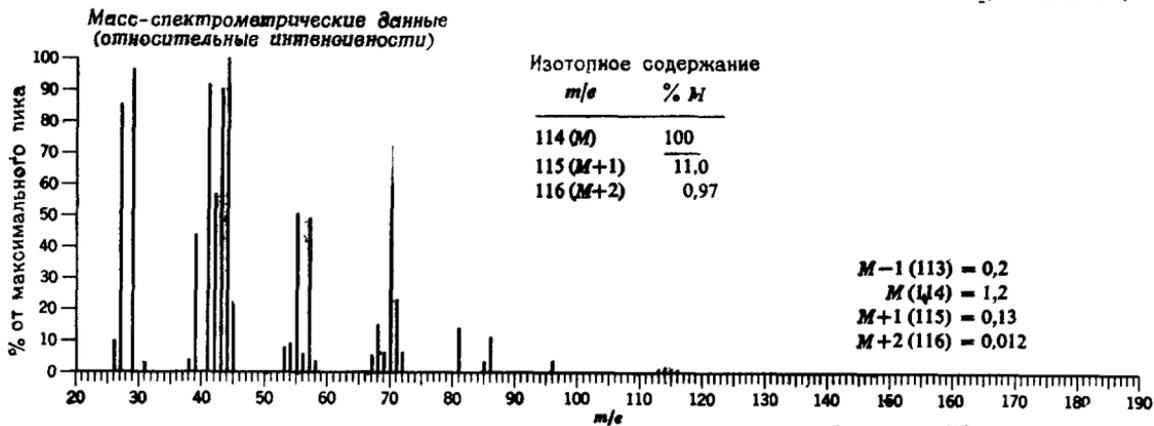
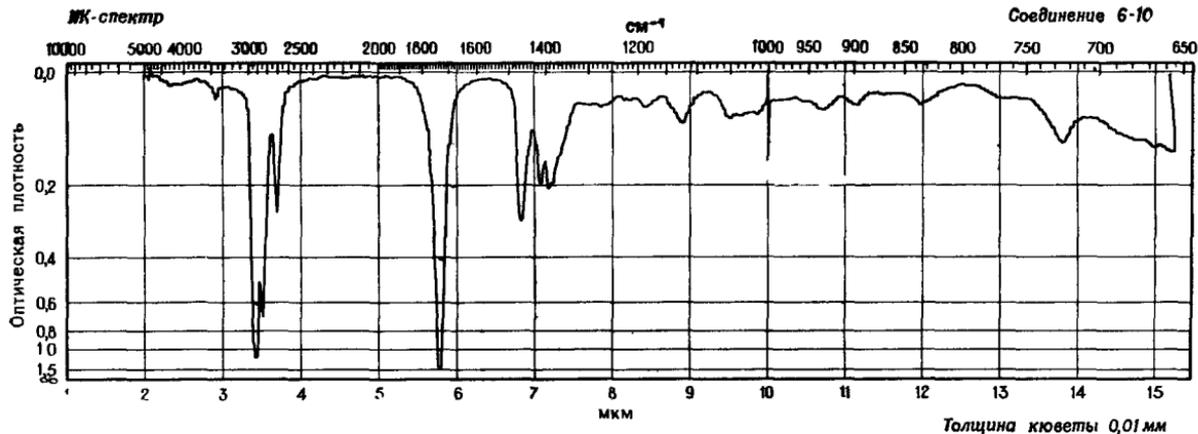
Теперь запишем структуру



Левулиновая кислота

#### СОЕДИНЕНИЕ 6-10

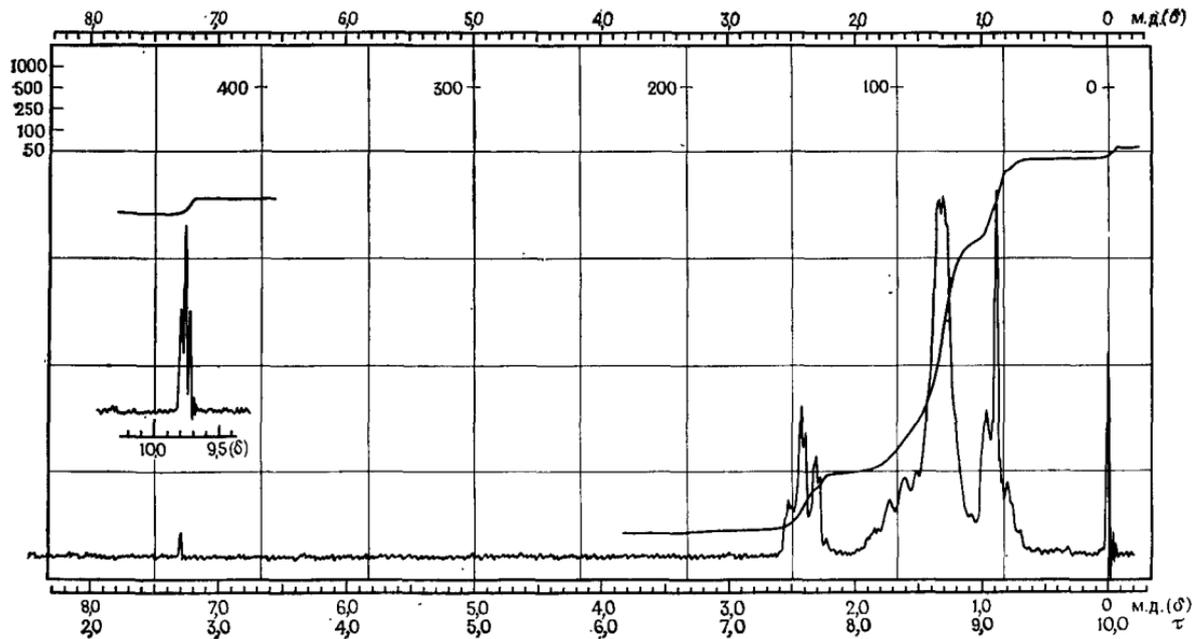
В соответствии с обычной процедурой рассматриваем молекулярные формулы для массы молекулы, равной 114, и пытаемся отобрать те из них, которые удовлетворяют пикам  $M+1$  и  $M+2$ . Но в данном случае пик  $M+1$  слишком интенсивен, чтобы удовлетворять какой-либо из приведенных формул. Большая величина этого пика может быть связана с примесями. Более вероятное объяснение заключается в том, что спектр был получен при слишком высоком давлении в системе напуска, чтобы обнаружить малоинтенсивный пик молекулярного иона; виден вклад в пик  $M+1$  бимолекулярного присоединения водорода к молекулярному иону. Это обычно встречается у гетероароматических молекул, одна из которых, как будет показано, и является предметом нашего рассмотрения. В ней нет ни серы, ни галогена.

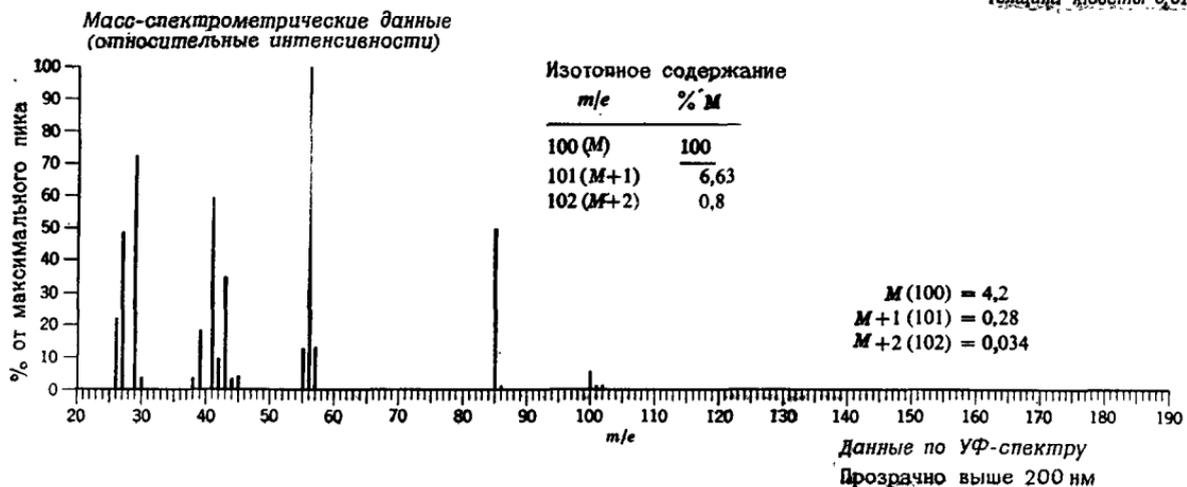
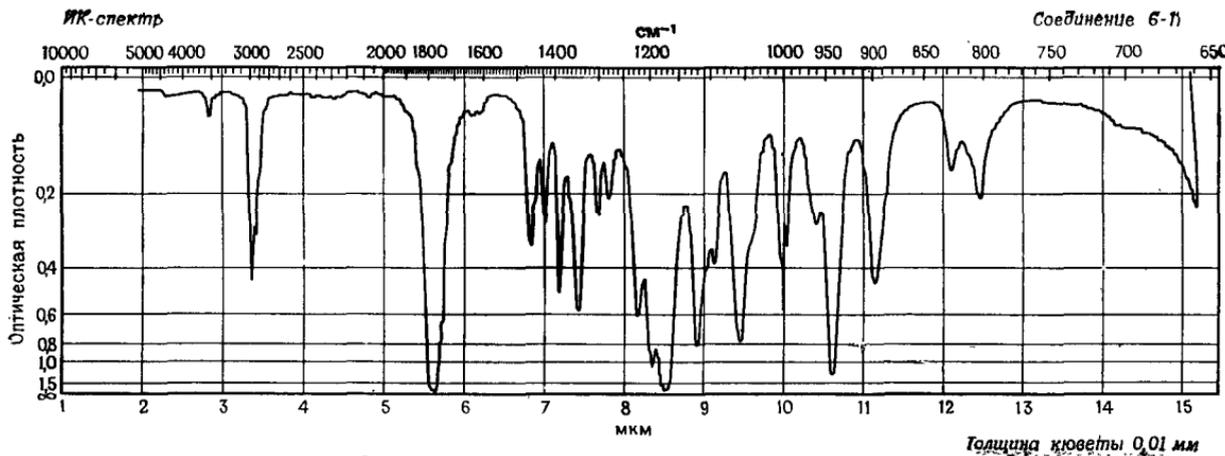


Данные по УФ-спектру

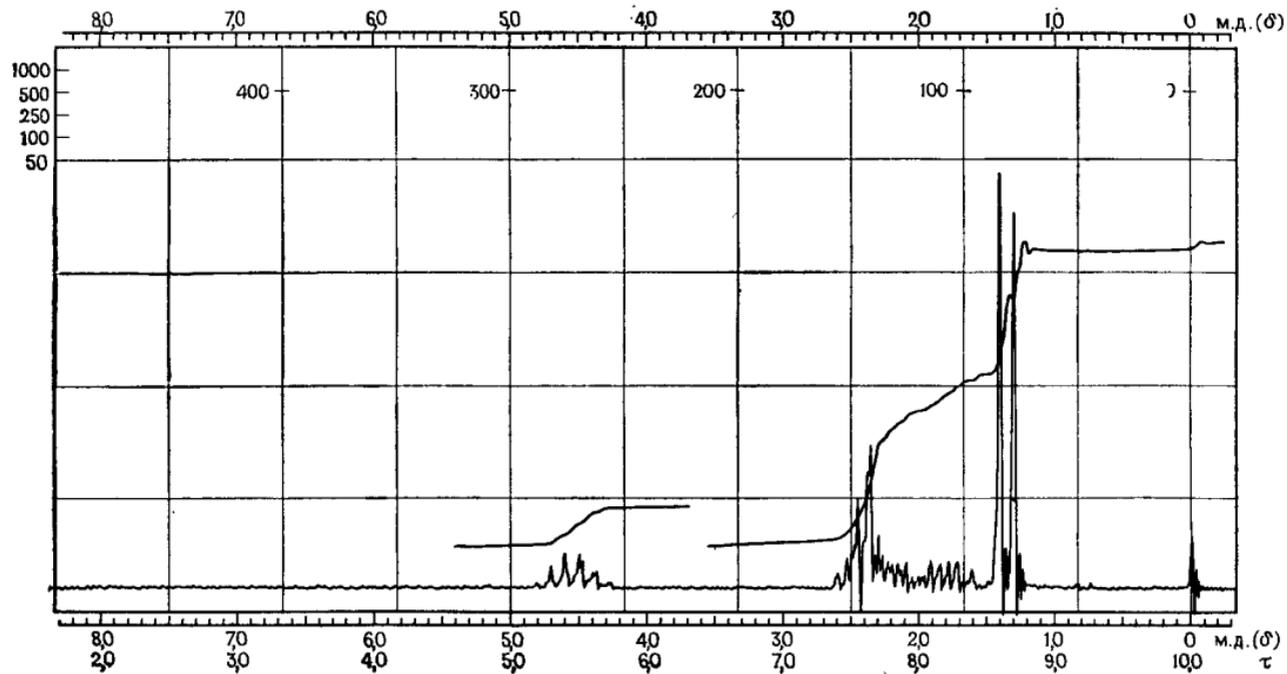
$\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_6\text{H}_{12}}$	$\epsilon_{\text{max}}$
292	23,2

Спектр ЯМР (растворитель  $CDCl_3$ )





Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



Совместное присутствие в ИК-спектре полосы  $C=O$  при  $1730\text{ см}^{-1}$  и полосы валентных колебаний  $C-H$  при  $2703\text{ см}^{-1}$  указывает на альдегидную группу. Это легко подтверждается характерным УФ-спектром, триплетом  $\delta 9,75$ ,  $\tau 0,25$  в спектре ЯМР и типичным максимальным пиком с  $m/e 44$ , соответствующим альдегидной группе. Далее, триплетная структура сигнала альдегидного протона в спектре ЯМР (расщепление на  $CH_2$ ), малой интенсивности пик молекулярного иона и максимальный пик с  $m/e 44$  в масс-спектре, отсутствие ароматической структуры в ЯМР- и ИК-спектрах указывают на алифатический первичный альдегид.

Сигнал ( $\delta 2,42$ ,  $\tau 7,58$ ) в спектре ЯМР относится к метиленовой группе, связанной с альдегидной. Он расщепляется в триплет соседней группой  $CH_2$  и в дублет альдегидным протоном (с малой константой спин-спинового взаимодействия). Теперь имеем фрагмент



Масса 57

который нужно дополнить массой 57, чтобы объяснить молекулярный вес 114. Можно записать



Интегрирование спектра ЯМР позволяет сделать однозначный выбор. Если отнести сигнал одного протона к альдегидной группе, сигнал двух протонов к соседней метиленовой группе, то в сильном поле получается сигнал одиннадцати протонов, из которых два принадлежат  $\beta$ -метиленовой группе. Поскольку в остающейся части молекулы имеется девять протонов, очевидно, она представляет  $C_4H_9$ . Далее, искаженный триплет с центром  $\delta 0,89$ ,  $\tau 9,11$  можно отнести к группе  $CH_3$ . Отношение интегральной интенсивности этого триплета к интегральной интенсивности поглощения метиленовых групп между  $\delta 2,0$ ,  $\tau 8,0$  и  $\delta 1,1$ ,  $\tau 8,9$  равно 3:8. Отсюда следует, что цепь не имеет разветвлений. Исследуемое соединение



Гептаналь

Пики в масс-спектре, отвечающие  $m/e 96$  ( $M - H_2O$ ), 86 ( $M - CO$ ) и 70 ( $M - CH_2CHOH$ ), подтверждают правильность выбора пика  $m/e 114$  как молекулярного, несмотря на его низкую интенсивность. Следующий ряд убедительно доказывает наличие алифатической цепи:  $m/e 29$ , 43, 57, 71.

## СОЕДИНЕНИЕ 6-11

Вероятными молекулярными формулами для массы 100 и пика  $M + 1$  (6,63%) являются следующие:

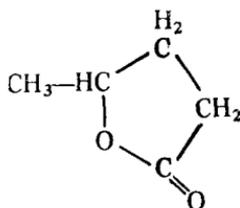
Формула	$M + 1$	$M + 2$
$C_4H_8N_2O$	5,25	0,31
$C_5H_8O_2$	5,61	0,53
$C_5H_{12}N_2$	6,36	0,17
$C_6H_{12}O$	6,72	0,39

Согласно пику  $M + 2$  (0,8%), предпочтительнее была бы формула  $C_5H_8O_2$ , но возможна и  $C_6H_{12}O$ , так как она хорошо согласуется с величиной пика  $M + 1$ .

Интенсивная полоса  $C=O$  при  $1780\text{ см}^{-1}$  и интенсивная широкая полоса  $1170\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре указывают на сложный эфир, однако частота полосы  $C=O$  слишком высока для обычного сложного эфира. Это можно было бы объяснить замещением галогеном, но ясно, что хлор и бром отсутствуют. Еще более очевидно отсутствие иода, но фтор нужно иметь в виду.

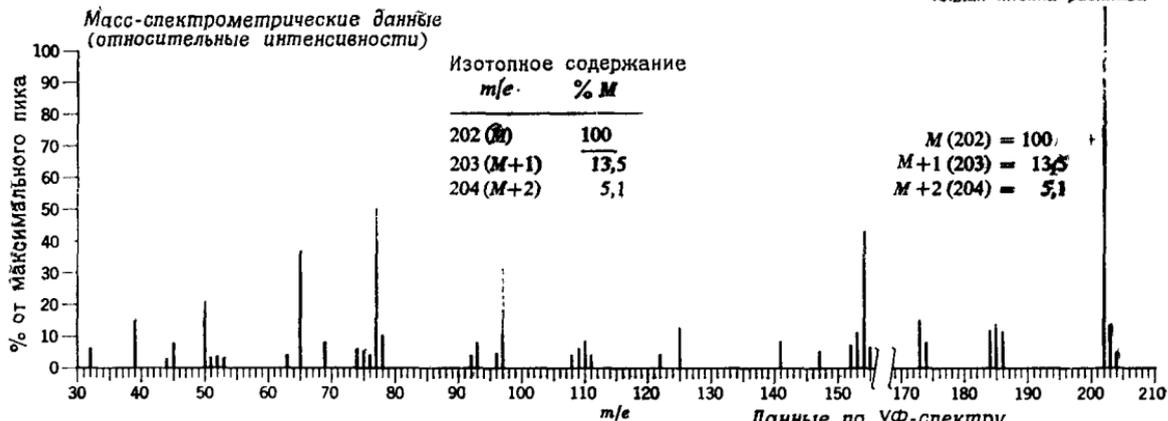
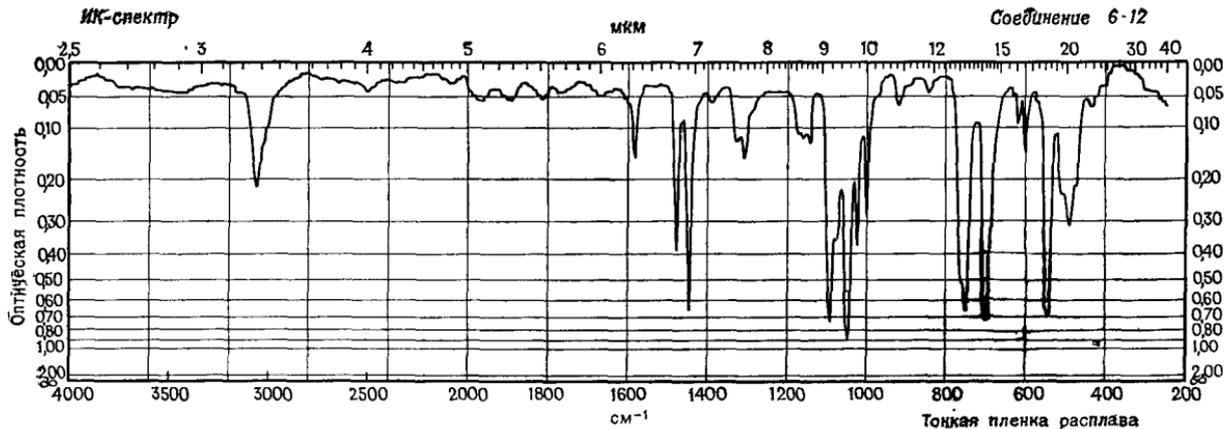
В ИК-спектре наблюдается поглощение средней интенсивности в низкочастотной части спектра, но ни в интервале  $1667\text{—}1471\text{ см}^{-1}$ , ни в области валентных колебаний  $C-H$  нет ничего, что указывало бы на ароматичность. В результате ароматичность соединения ставится под сомнение. Это впечатление усиливается при рассмотрении УФ- и ЯМР-спектров.

Поскольку, вероятно, присутствуют два атома кислорода, в качестве молекулярной формулы выбираем  $C_5H_8O_2$  (забывая на время о фторе). Формула предполагает ненасыщенность, однако ни один из спектров не подтверждает это. Поэтому рассматриваем цикл и, вспоминая положение карбонильной полосы в ИК-спектре, приходим к пятичленному циклическому лактону. Исходя из пика с  $m/e$  85 ( $M - 15$ ) и максимального пика с  $m/e$  56 (отщепление  $CH_3CH=O$ ), можно записать



$\gamma$ -Валеролактон

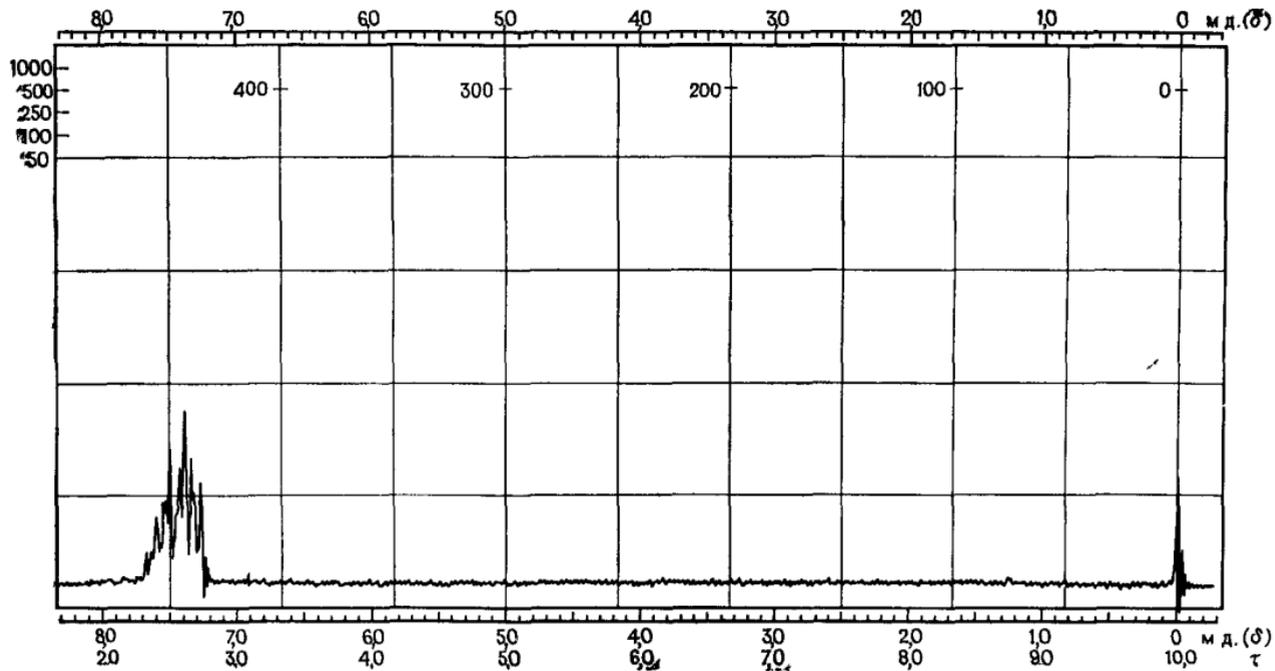
В спектре ЯМР дублет из трех протонов в сильном поле обусловлен поглощением  $CH_3-CH$ . Положение сигнала сильно дезэкранированной группы  $CH$  (слабо искаженный секстет  $\delta$  4,55,



Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{лон. макс}}$	$I_{\text{g}} \epsilon_{\text{max}}$	262 (s)	3,38
232	4,15	(s) = плечо	

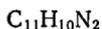
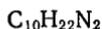
Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



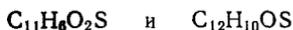
$\tau$  5,45) позволяет присоединить группу СН к атому кислорода. Интегрирование указывает на четыре протона между  $\delta$  2,6,  $\tau$  7,4 и  $\delta$  1,5,  $\tau$  8,5.

### СОЕДИНЕНИЕ 6-12

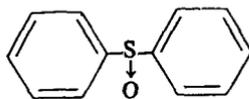
Пик  $M + 2$  указывает на присутствие одного атома серы. Отбираем следующие возможные формулы для остатка с массой 170 (202—32) и после коррекции пика  $M + 1$  на присутствие  $^{33}\text{S}$  выписываем возможные грунто-формулы:



Интенсивность пика молекулярного иона и общий вид ИК-спектра указывают на ароматичность. УФ-спектр также подтверждает, что имеется хромофор, сопряженный с ароматической системой. Спектр ЯМР явно говорит о том, что фактически все протоны связаны ароматическим кольцом. Из-за отсутствия противоположных аргументов можно условно предположить, что в молекуле нет атомов азота, и оставить две вероятные молекулярные формулы:

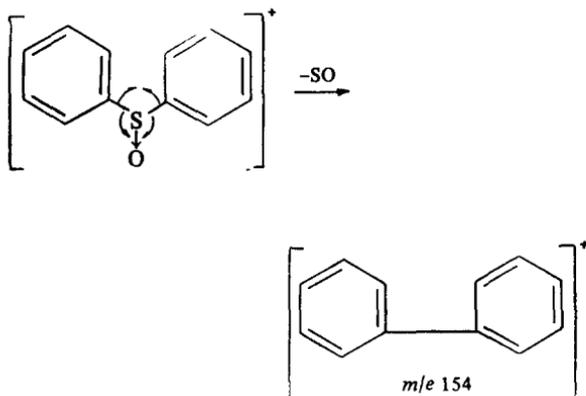


Низкочастотные полосы в ИК-спектре служат (с обычными оговорками) доказательством монозамещенного бензольного кольца (одна из этих полос расщеплена). Заметный пик при  $m/e$  77 и меньший пик при  $m/e$  78 дополнительно подтверждают присутствие бензольного кольца. Эти данные, а также совпадение положений сдвигов всех протонов убеждают в правильности выбора  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}$  в качестве молекулярной формулы и предположения о наличии двух бензольных колец. Если кольца действительно монозамещенные, то следует записать

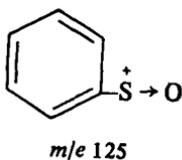


Дифенилсульфоксид

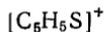
Этот вывод может быть также сделан на основании появления интенсивной полосы колебаний  $S \rightarrow O$  при  $1048 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре. Сильная  $K$ -полоса в УФ-спектре согласуется с этой структурой, так же как и главные пики фрагментации. Отщепление  $SO$  и образование связи  $C-C$  объясняют появление характерного пика с  $m/e$  154:



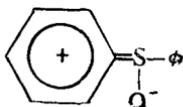
Пик с  $m/e$  125 возникает при разрыве одной связи  $S-C$  и образовании

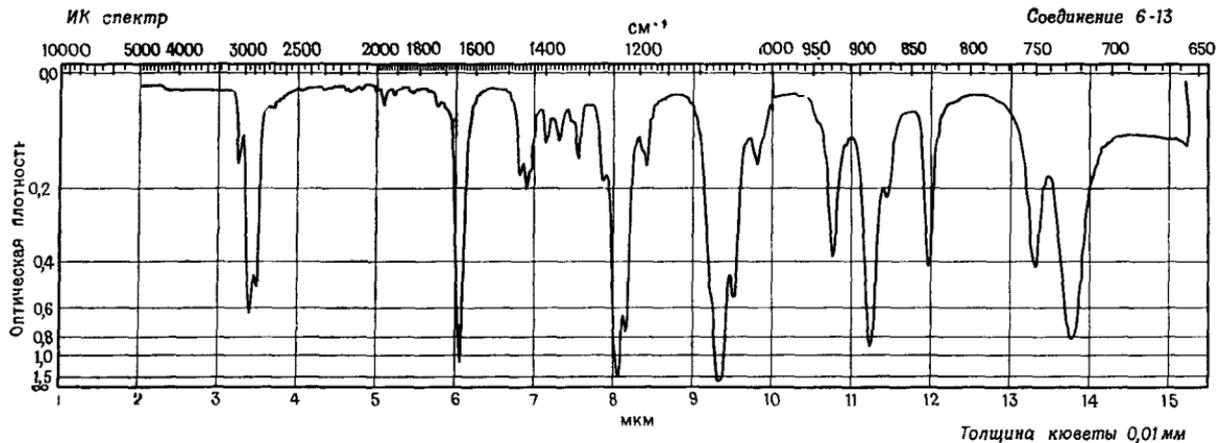


Пик с  $m/e$  97 объяснить труднее. По-видимому, происходит сложная перегруппировка, приводящая к образованию иона

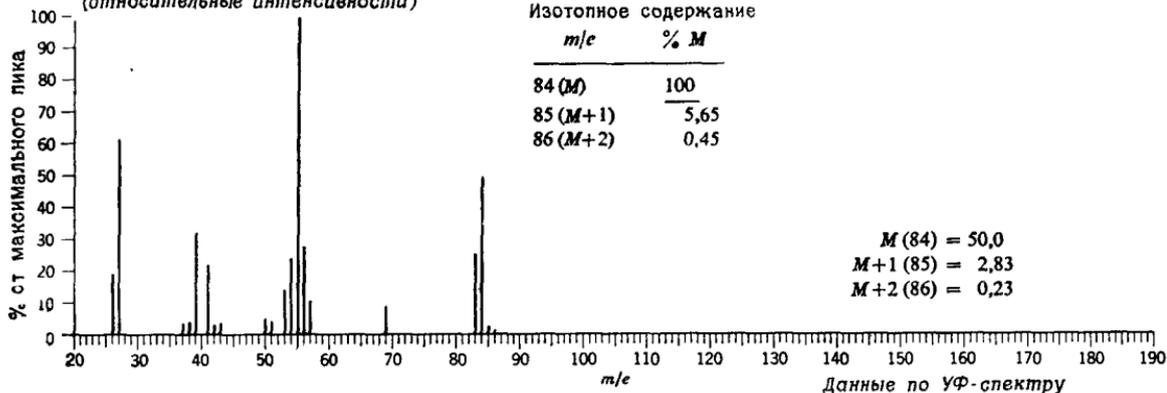


Интенсивная полоса в ИК-спектре при  $1090 \text{ см}^{-1}$  связана с валентными колебаниями  $C_6H_5-S$  предположительно с некоторым вкладом резонансной формы



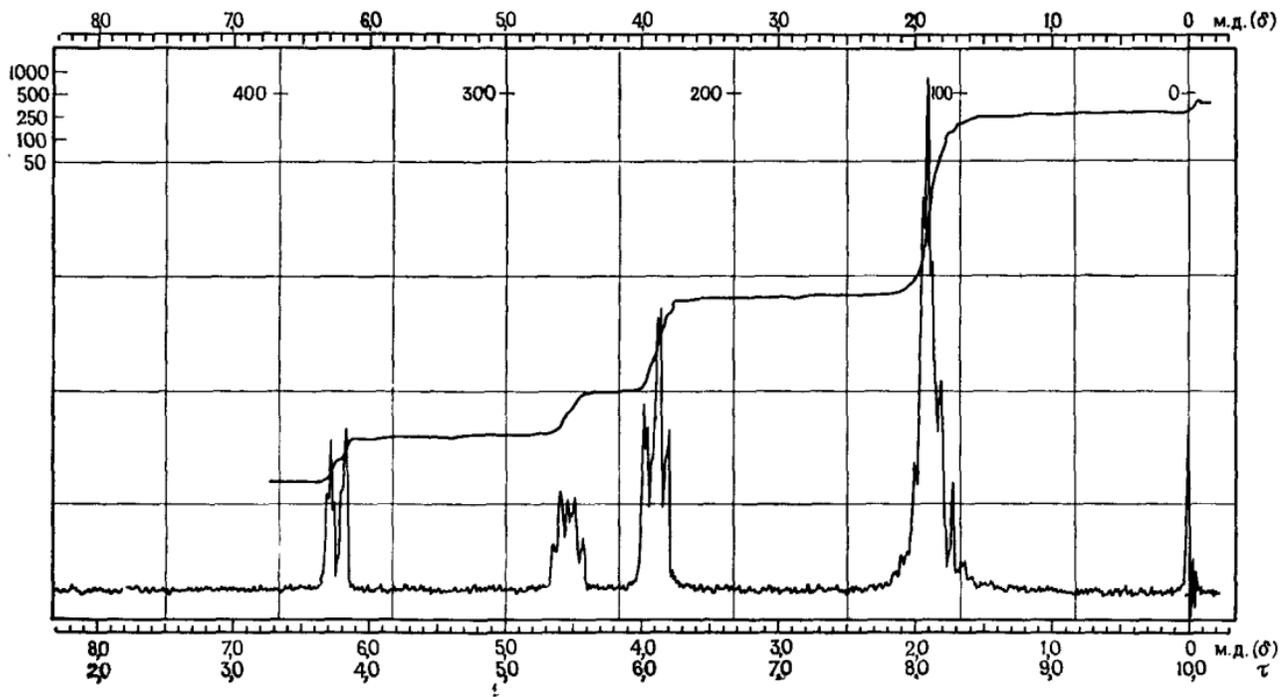


Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



Прозрачно в ближней УФ области (200-380 нм)

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



## СОЕДИНЕНИЕ 6-13

Для молекулярного веса 84 возможны следующие формулы:

Формула	$M + 1$	$M + 2$
$C_4H_4O_2$	4,47	0,48
$C_4H_8N_2$	5,21	0,11
$C_5H_8O$	5,57	0,33
$C_6H_{12}$	6,67	0,19

Наилучшее соответствие пикам  $M + 1$  (5,65%) и  $M + 2$  (0,45%) дает формула  $C_5H_8O$ . Это означает, что имеются два «ненасыщенных места».

ИК-спектр создает общее впечатление, что это ароматическое карбонильное соединение. Но быстро обнаруживается противоречие. Во-первых, УФ-спектр надежно исключает ароматическое или гетероароматическое кольцо; во-вторых, нет доказательства существования кетонной или альдегидной группы. При более внимательном рассмотрении ИК-спектра видно нарушение отношения интенсивностей полосы поглощения валентных колебаний алифатической группы  $C-H$  при  $2933\text{ см}^{-1}$  и «карбонильной» полосы  $1650\text{ см}^{-1}$ . Молекулярная формула не допускает сильно алкилированной циклической системы.

В спектре ЯМР наблюдается дублет (с дополнительным расщеплением) ( $\delta$  6,21,  $\tau$  3,79). Этот сигнал расположен в слишком сильном поле для ароматических и гетероароматических протонов и в слишком слабом поле — для олефиновых. Если предположить, что это олефин, то спектры приобретают больший смысл. Карбонильная полоса в ИК-спектре теперь превращается в интенсивную полосу валентных колебаний  $C=C$ . Слабая полоса  $3058\text{ см}^{-1}$ , очевидно, принадлежит валентным колебаниям  $C-H$  в олефиновой группе, а интенсивное низкочастотное поглощение  $725\text{ см}^{-1}$  должно принадлежать внеплоскостным деформационным колебаниям *цис*- $C-H=C-H$ .

Если отнести сигнал в слабом поле в спектре ЯМР к одному из олефиновых протонов, то мультиплет с  $\delta$  4,55,  $\tau$  5,45 можно предварительно приписать сигналу другого олефинового протона. Можно определить, что в обеих группах сигналов расщепление одинаково ( $J = 7$  Гц). Такая константа спин-спинового взаимодействия отвечает *цис*-олефиновым протонам.

Для объяснения положения сигнала одного из олефиновых протонов  $C-H$  в крайне слабом поле поместим атом кислорода, разрешенный эмпирической формулой, по соседству с этим протоном  $C-H$ . Интенсивные полосы  $1241$  и  $1070\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре подтвердят ненасыщенную эфирную структуру  $-O-C-H=C-H-$ .

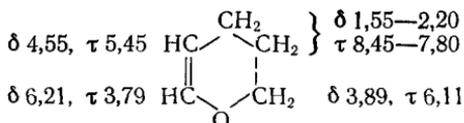
Теперь вычтем ненасыщенную эфирную часть из молекулярной формулы:

$$\frac{C_5H_8O}{C_2H_2O} \\ C_3H_6$$

Дальнейшее рассмотрение спектра ЯМР позволяет сделать разумное распределение оставшихся атомов С и Н. Шесть протонов распределены между двумя пиками в отношении 2:4. Меньший сигнал — явный триплет с дополнительным расщеплением — сильно сдвинут в слабое поле; обосновано присоединение метиленовой группы к атому кислорода:

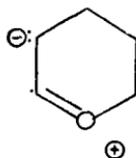


Сигнал в сильном поле обусловлен группой  $CH_2-CH_2-$ , для которой сдвиги протонов близки. Теперь можно замкнуть цикл с помощью группы  $-CH_2-CH_2-$  и записать



Дигидропиран

Заметим, что в спектре ЯМР при поглощении в слабом поле аллильное взаимодействие, очевидно, мало. Искажение сигнала ( $OCH_2$ )  $\delta 3,89, \tau 6,11$  возникает в результате небольшой величины отношения  $\Delta\nu/J$  и виртуального взаимодействия. Кроме того, эти метиленовые протоны имеют эквивалентный химический сдвиг (из-за быстрого конформационного взаимного обмена местами), но они магнитно-неэквивалентны. Положение сигнала  $\beta$ -протона по отношению к атому О в сравнительно сильном поле можно объяснить вкладом резонансной формы:

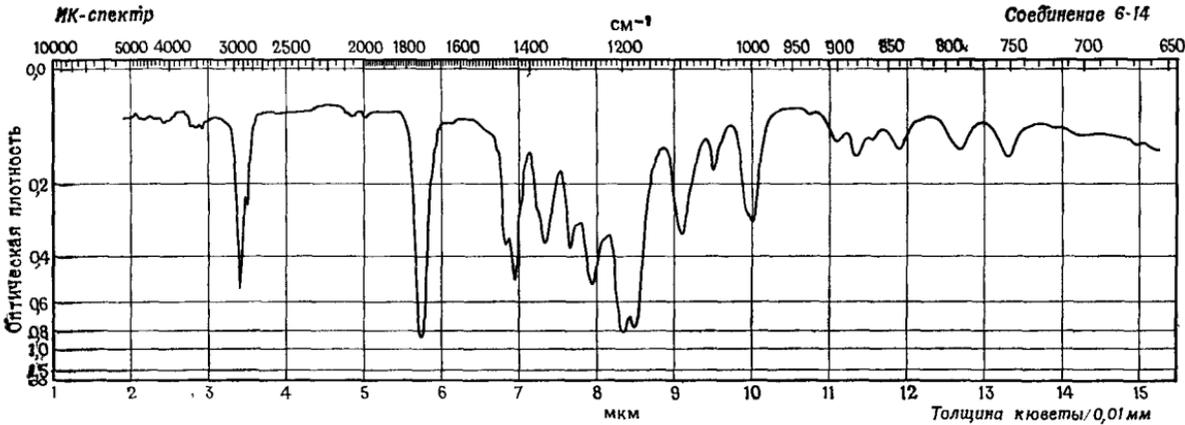


**СОЕДИНЕНИЕ 6-14**

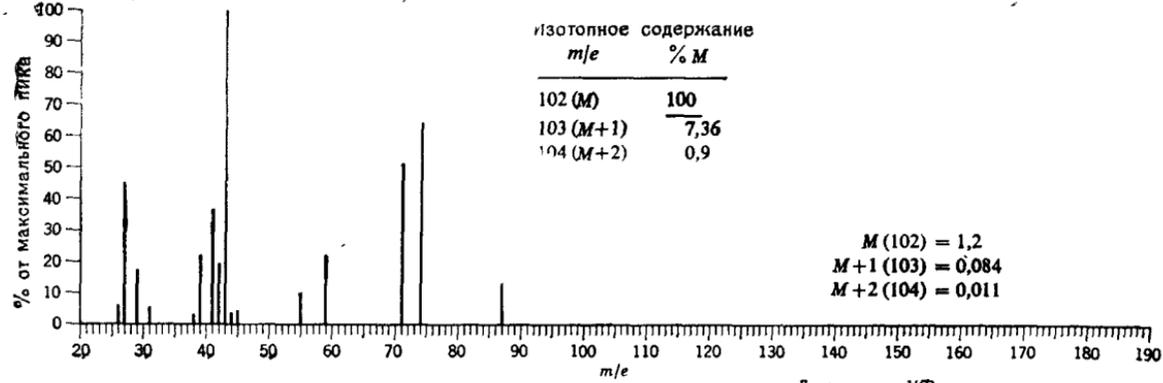
Вероятные молекулярные формулы:



Однако ИК-спектр явно указывает на сложноэфирную группу. Интенсивный пик  $M - 31$  в масс-спектре и синглет с  $\delta 3,60, \tau 6,40$

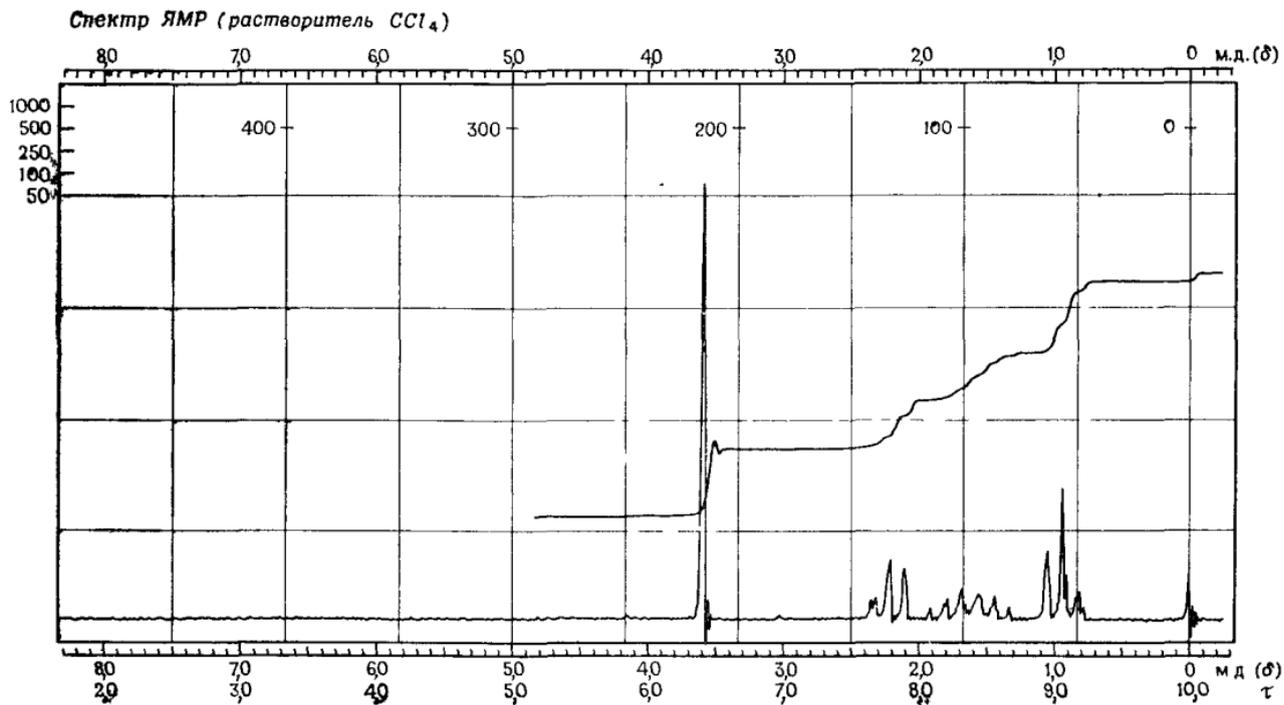


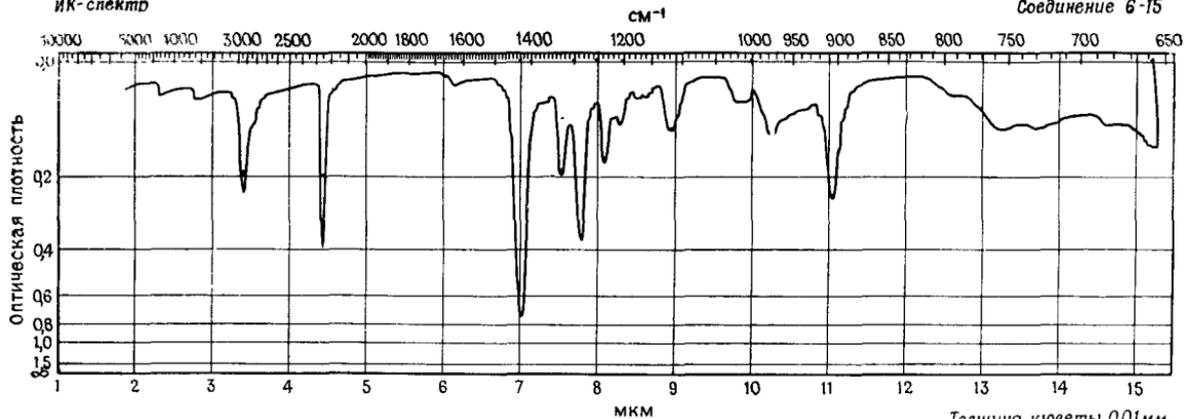
**Масс-спектрометрические данные**  
(относительные интенсивности)



M (102) = 1,2  
M+1 (103) = 0,084  
M+2 (104) = 0,011

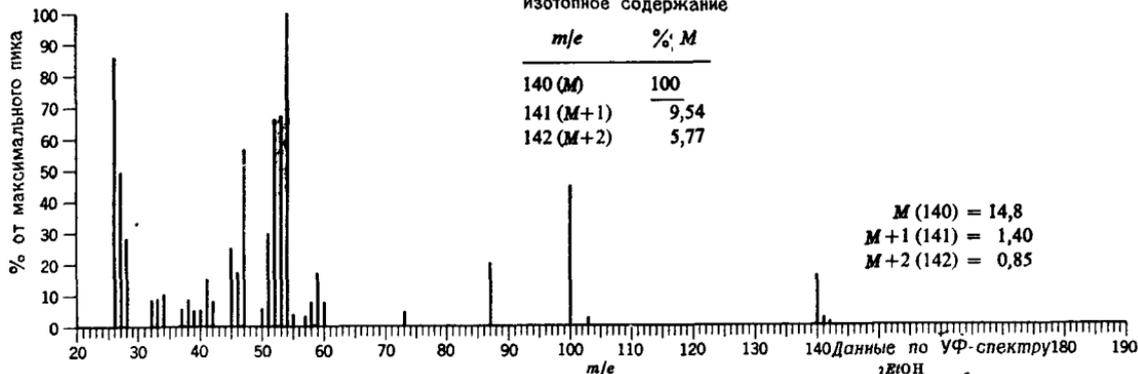
Данные по УФ-спектру  
Прозрачно выше 210 нм





Толщина кюветы 0,01мм

Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



Изотопное содержание

$m/e$	% $M$
140 ( $M$ )	100
141 ( $M+1$ )	9,54
142 ( $M+2$ )	5,77

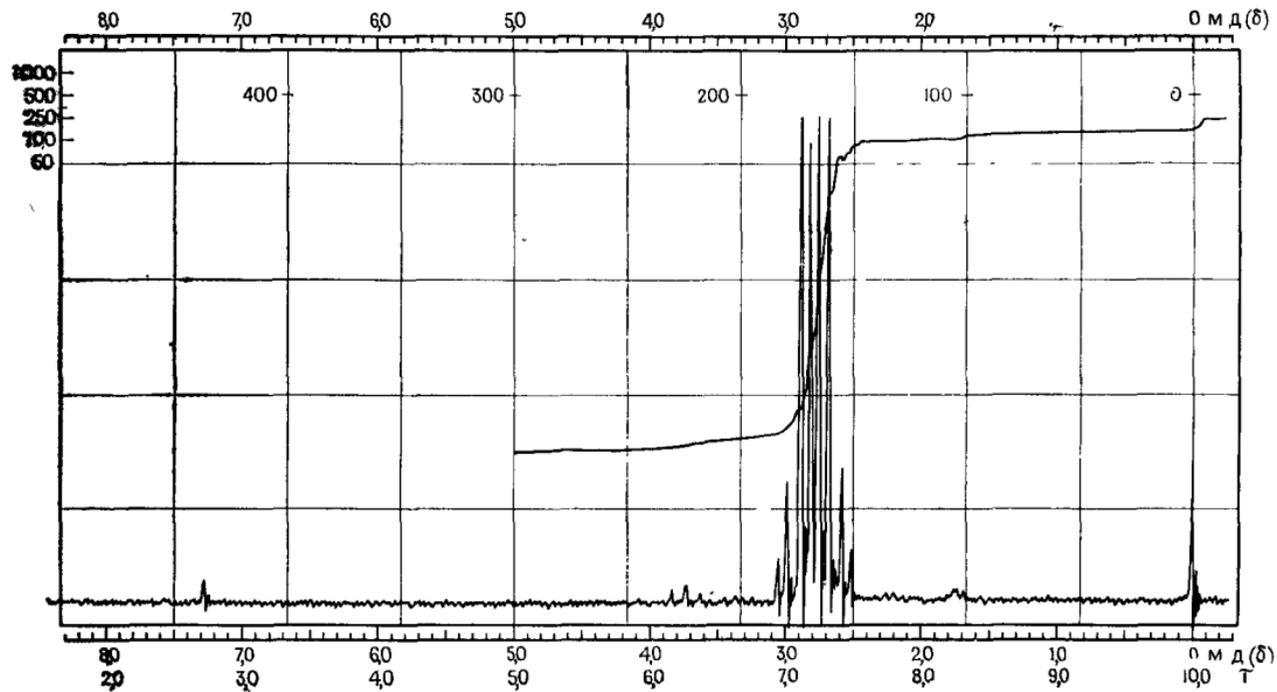
$M(140) = 14,8$   
 $M+1(141) = 1,40$   
 $M+2(142) = 0,85$

Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\max}^{250H}$	$\epsilon_{\max}$
222 (s)	100

(s) = плечо

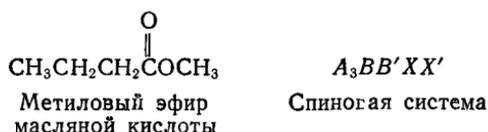
Спектр ЯМР (растворитель  $CDCl_3$ )



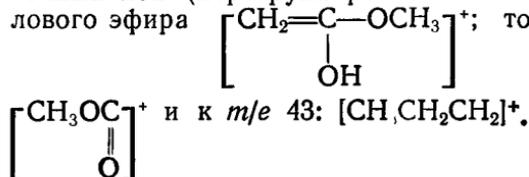
в спектре ЯМР подтверждают присутствие сложного метилового эфира. Очевидно, пик  $M + 1$  ненадежен; действительно, он слишком велик, поскольку масс-спектр был снят при высоком давлении, чтобы зарегистрировать слабый молекулярный ион.

Все спектры указывают на отсутствие ароматичности. Если

вычесть массу фрагмента  $\text{COCH}_3$  из молекулярного веса, то для остатка получится масса 43. Это соответствует либо пропильной, либо изопропильной группе. Наблюдаемые в спектре ЯМР триплет, секстет, триплет (все мультиплеты несколько искажены) с отношением интегральных интенсивностей 3 : 2 : 2 определенно указывают на пропильный фрагмент. Искомое соединение:



Спектр фрагментации дает дальнейшее доказательство этой структуры. Пик с  $m/e$  74 представляет типичный перегруппировочный ион (перегруппировка Мак-Лафферти) сложного метилового эфира  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})\text{OCH}_3]^+$ ; то же относится к  $m/e$  59:



### СОЕДИНЕНИЕ 6-15

Молекулярный вес равен 140, и соединение, очевидно, содержит один атом серы. Выписываем отдельные молекулярные формулы с массой 108, составляющей 0,78 величины пика  $M + 1$ , произвольно начав с  $M + 1 = 6,27$  (формулы, содержащие нечетное число атомов азота, отбрасываем):

Формула	$M + 1$
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$	6,27
$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	6,63
$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	7,38
$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	7,73
$\text{C}_8\text{H}_{12}$	8,84

При рассмотрении ИК-спектра создается впечатление, что данное соединение алифатическое; в УФ- и ЯМР-спектрах при-

знаки ненасыщенности или ароматичности не проявляются. В ИК-спектре привлекает внимание узкая полоса  $2247 \text{ см}^{-1}$ . Имеется только несколько возможностей, и из них наиболее вероятно изоцианатная или нитрильная группа.

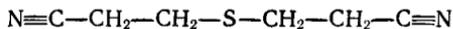
Предположительно можно рассматривать серу в виде сульфида и атом азота. Для объяснения четной массы нужен второй атом азота, который может входить в состав другой изоцианатной или нитрильной группы или, возможно, четвертичного амина. Правильная эмпирическая формула должна быть либо  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ , либо  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ . Ни одна из этих эмпирических формул не может содержать две изоцианатные группы.

Рассмотрим схему фрагментации. Максимальный пик имеет  $m/e$  54, что является как раз половиной той части соединения, которая не содержит серу. По-видимому, эта молекула симметрична, и беглый взгляд на спектр ЯМР подтверждает это. Полагаем, что соединение — симметричный динитрил. Некоторые детали подтверждают эту структуру. Следующий самый большой пик в масс-спектре отвечает  $m/e$  26 и, очевидно, указывает на группу  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Характеристическую массу 41 относим к алифатическим нитрилам ( $\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}$ ). Интенсивный пик с  $m/e$  100 может возникать при потере фрагмента  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ . Имеется ряд перегруппировочных пиков, их возникновение объяснимо для молекулы, содержащей три гетероатома.

Максимальный пик с  $m/e$  54 соответствует фрагменту



а молекула в целом должна быть



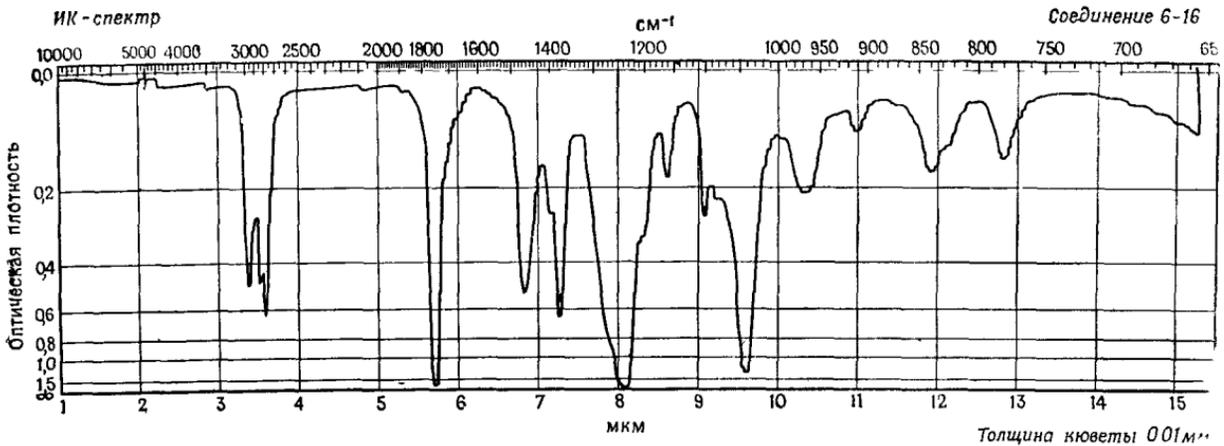
$\beta$ ,  $\beta'$ -Тиодипропионитрил

Спектр ЯМР представляет пример спиновой системы  $AA'BB'$  с небольшим отношением  $\Delta\nu/J$ . Интенсивная полоса в ИК-спектре при  $1420 \text{ см}^{-1}$  относится к ножничному колебанию метиленовой группы, частота которого смещена под влиянием функциональных групп.

### СОЕДИНЕНИЕ 6-16

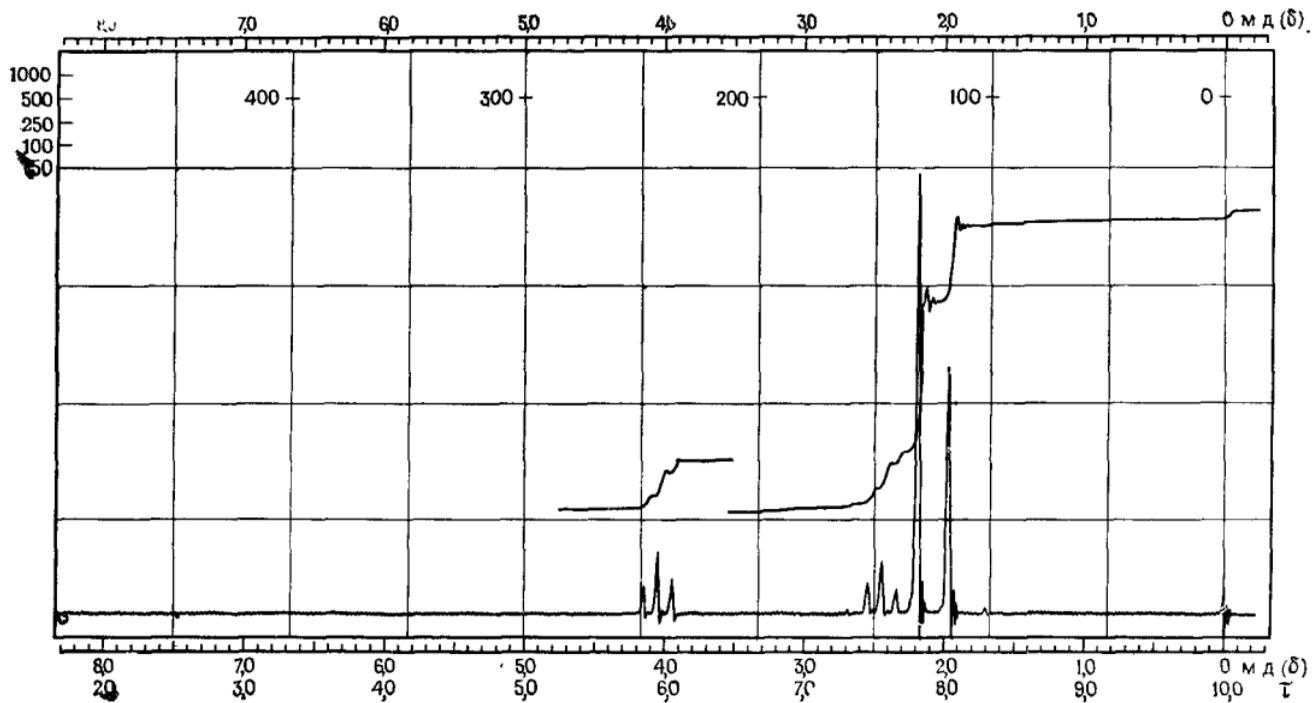
Пик молекулярного иона ( $m/e$  131) для этого соединения малоинтенсивен. Пики  $M+1$  и  $M+2$  также слишком малы, чтобы можно было точно измерить их интенсивность. Поэтому из масс-спектра определить молекулярную формулу нельзя.

Молекулярный вес указывает на нечетное число атомов азота. Начнем с одного атома. В отсутствие доказательств наличия первичных или вторичных аминов, нитрилов, амидов, нитросоединений или гетероароматических соединений можно



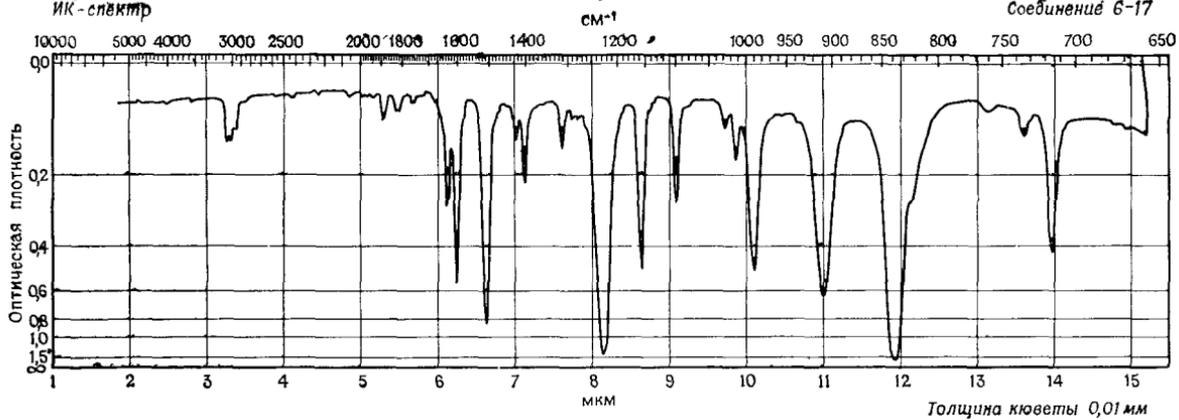
Данные по УФ спектру  
Прозрачно выше 210 нм

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



ИК-спектр

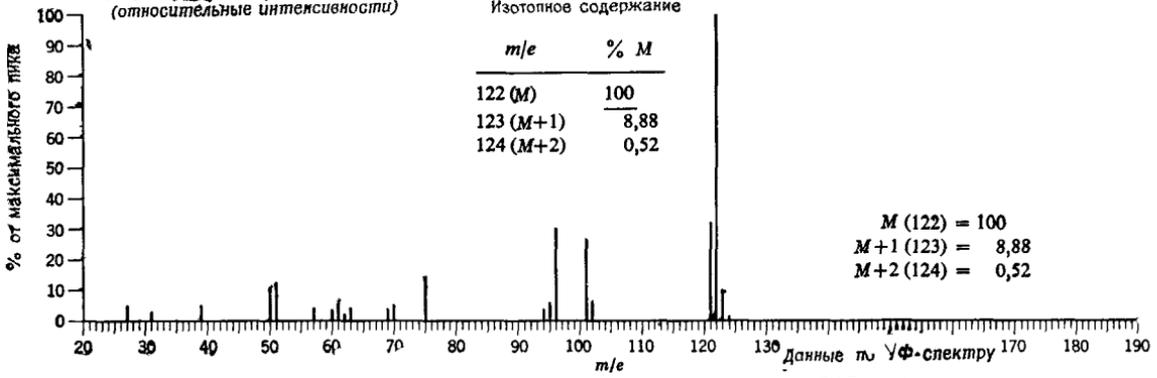
Соединение 6-17



Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)

Изотопное содержание

$m/e$	% M
122 (M)	100
123 (M+1)	8,88
124 (M+2)	0,52

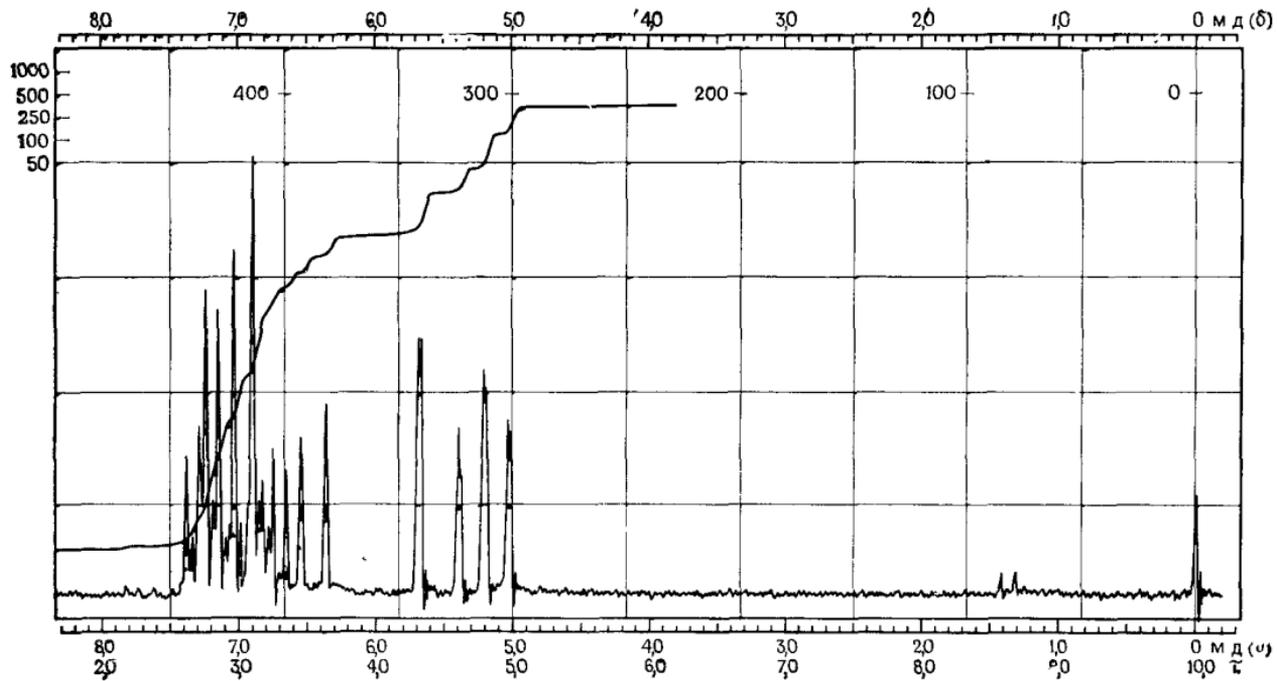


M (122) = 100  
M+1 (123) = 8,88  
M+2 (124) = 0,52

Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{max}}$ нм	$\lg \epsilon_{\text{max}}$		
245	4,10	283	2,92
256 (s)	3,88	293	2,74
277	2,91		(s) = плечо

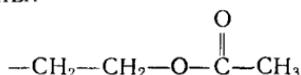
Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



предположить, что это четвертичный амин. Подтверждения ненасыщенности или ароматичности нет ни в одном из спектров.

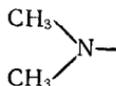
В ИК-спектре проявляется сильная карбонильная полоса 1748  $\text{см}^{-1}$  и типичная широкая сильная полоса  $\text{C—O}$  около 1235  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы свидетельствуют о наличии ацетатной группы. Дополнительными подтверждениями являются характеристическая масса 43 ( $\text{CH}_3\text{C=O}$ ) в масс-спектре и синглет  $\delta$  1,95,  $\tau$  8,05 в спектре ЯМР, который можно отнести к метильным протонам ацетатной группы.

В спектре ЯМР наблюдаются два триплета с равными интегральными интенсивностями и одинаковыми расщеплениями, что дает право записать фрагмент  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  и присоединить более дезэранированную метиленовую группу к атому кислорода ацетатной группы:

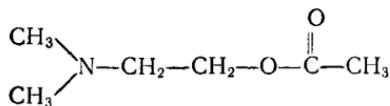


Эта система  $AA'XX'$ , возникающая в спектре ЯМР, по существу идентична спиновой системе  $A_2X_2$ .

Ранее постулировалось присутствие четвертичной аминогруппы. Молекулярный вес допускает возможность брутто-формулы  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$ . Синглет в спектре ЯМР с  $\delta$  2,20,  $\tau$  7,80 и интегральной интенсивностью, вдвое большей, чем для  $\text{CH}_3$  ацетатной группы, позволяет записать

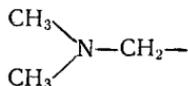


Теперь можно изобразить полную структуру:



2-Диметиламиноэтилацетат

Имеются и другие возможные пути рассмотрения спектров, которыми можно было бы следовать. Максимальный пик с  $m/e$  58 характерен для фрагментации аминов и возникает при разрыве связи  $\text{C—C}$ , следующей за атомом азота. Этот факт совместно с рассмотрением других спектров должен привести непосредственно к фрагменту



Полосы 2850 и 2790  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектре принадлежат валентным колебаниям  $\text{C—H}$  метильных групп, связанных с азотом. Полоса 1040  $\text{см}^{-1}$  характерна для ацетатов первичных спиртов.

СОЕДИНЕНИЕ 6-17

Возможные молекулярные формулы:

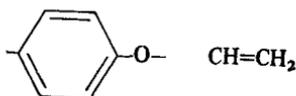


Молекулярный ион

Интенсивность пика молекулярного иона, ИК-, УФ- и ЯМР-спектры указывают на ароматичность; из последнего спектра видно отсутствие алифатических протонов.

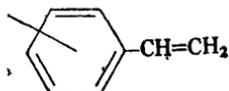
Самая интенсивная полоса в ИК-спектре при  $838\text{ см}^{-1}$  указывает на *para*-дизамещенный бензол. Следующая наиболее интенсивная полоса  $1226\text{ см}^{-1}$  может принадлежать валентным колебаниям С—О ароматического простого эфира. Заметные полосы  $990$  и  $909\text{ см}^{-1}$  вместе с узкой полосой  $1633\text{ см}^{-1}$  являются хорошим доказательством существования винильной группы. Интенсивная К-полоса при  $245\text{ нм}$  в УФ-спектре подтверждает наличие сопряжения винильной группы с бензольным кольцом. Спиновую систему АВХ винильной группы можно узнать в олефиновой области спектра ЯМР.

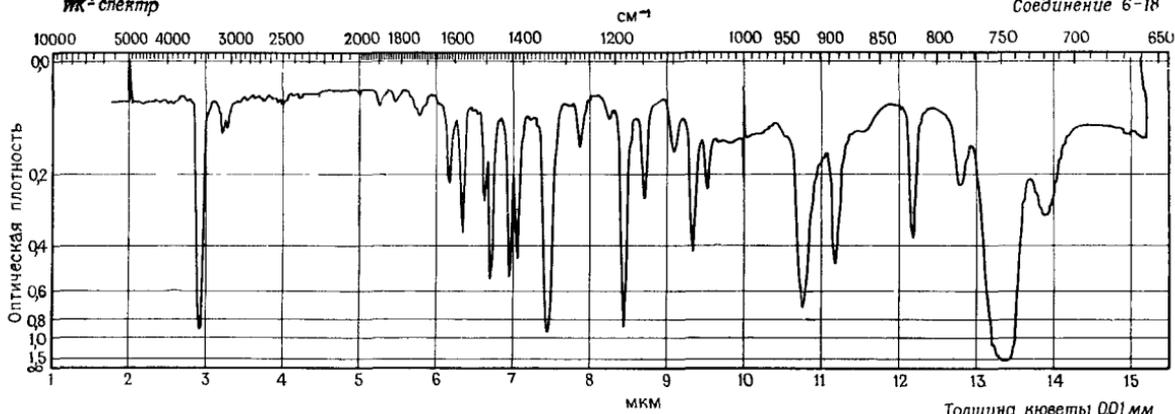
Если даны фрагменты



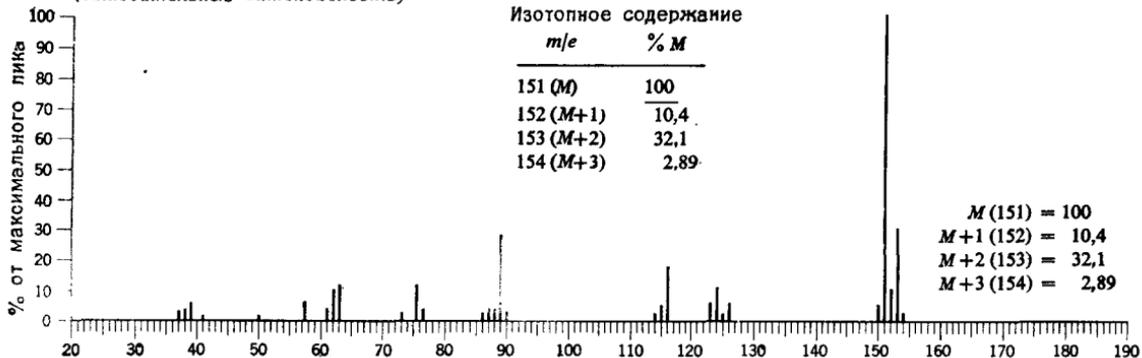
и молекулярный вес 122, то нельзя написать структуру *para*-замещенного винилового ароматического эфира. В действительности ни одна из возможных молекулярных формул не подходит, и создается затруднительное положение.

Доказательство существования винильной группы вполне обосновано. Протон Х спиновой системы АВХ в спектре ЯМР находится в довольно слабом поле; это достаточно веский аргумент в пользу присоединения винильной группы к кольцу. Однако несколько удивляет область ароматического поглощения в спектре ЯМР — отсутствуют типичная симметрия и явная простота системы АА'ВВ' *para*-дизамещенного кольца. Пока с уверенностью можно записать





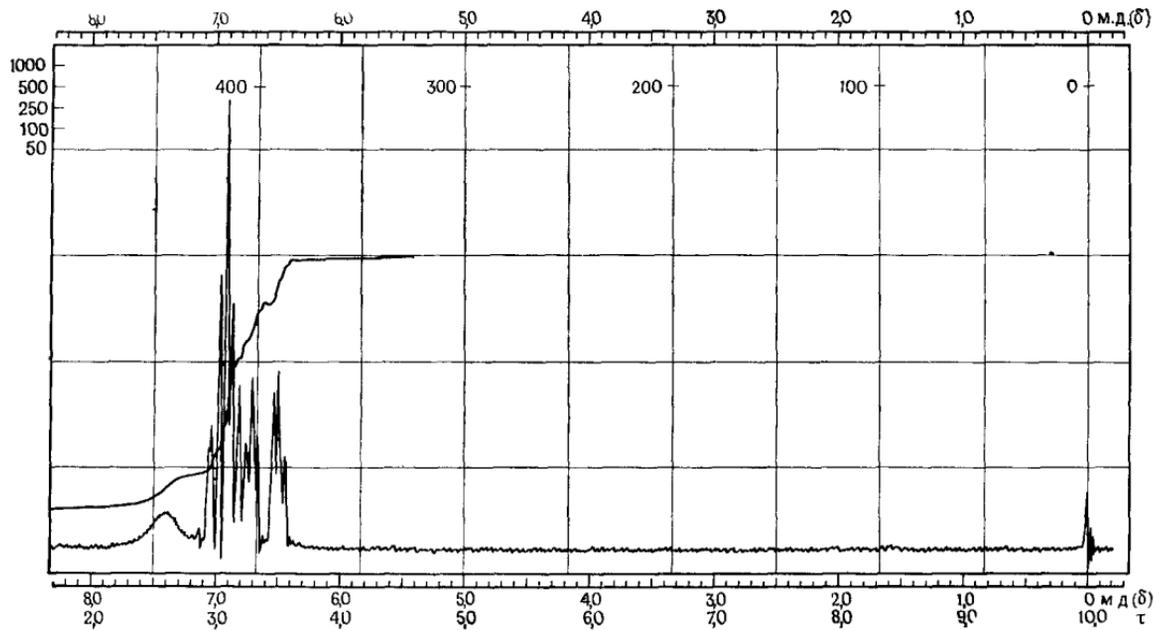
Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



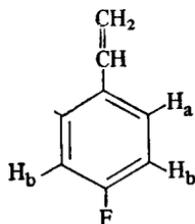
Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{max}}^{\text{ЭОН}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$		
272		3,88	
278		3,89	
218	4,61	288	3,77

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



Все трудности исчезают, когда масса этого остатка вычитается из молекулярного веса; остаток 19 может быть объяснен присутствием атома фтора. Полоса  $1226\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре относится к валентным колебаниям С—F в ароматическом кольце. Если атом фтора поместить в *para*-положение по отношению к винильной группе для обоснования полосы  $838\text{ см}^{-1}$ , то можно разумно объяснить ароматическое расщепление.



л-Фторстирол

Это очень сложная спиновая система  $AA'BB'X$ . Однако можно привести в соответствие резкие искажения и дополнительные пики с двумя протонами, на которых происходит расщепление, путем анализа приблизительно первого порядка, рассматривая  $H_a$ ,  $H_b$  и F в рамках спиновой системы  $AMX$ . Протон  $H_a$  ( $\delta \sim 7,25$ ,  $\tau 2,75$ ) расщепляется на  $H_b$  ( $J_{ab} \sim 8$  Гц) и на F ( $J_{aF} \sim 6$  Гц), давая две пары пиков со стороны слабого поля. Протон  $H_b$  расщепляется на  $H_a$  ( $J_{ab} \sim 8$  Гц) и F ( $J_{bF} \sim 8$  Гц); можно различить триплет с центром  $\delta 6,90$ ,  $\tau 3,10$ , один из пиков которого перекрывается с одним из пиков протона X винильной группы.

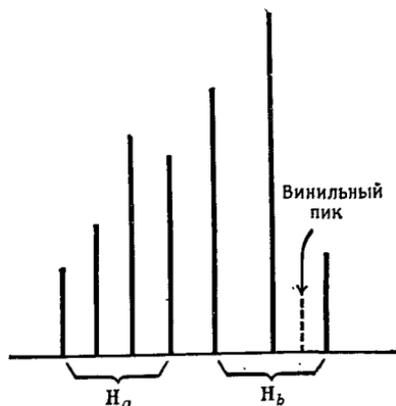


Схема фрагментации, полученная из масс-спектра, существенной информации не дает.

## СОЕДИНЕНИЕ 6-18

Пик  $M + 2$  (32,1%) допускает наличие одного атома хлора. Вычитаем массу 35 из массы молекулярного иона и для остатка молекулы получаем массу 116. Наилучшее согласие с пиком  $M + 1$  дают следующие формулы:

Формула	$M + 1$	Формула	$M + 1$
$C_7H_4N_2$	8,39	$C_8H_6N$	9,12
$C_7H_{16}O$	7,86	$C_9H_8$	9,85
$C_8H_4O$	8,75		

Масса молекулярного иона нечетна, поэтому молекула содержит нечетное число атомов азота. Поскольку пик молекулярного иона является максимальным, соединение, вероятно, ароматическое. Данному случаю соответствует лишь одна подходящая формула:  $C_8H_6N$ .

Подтверждение высокой степени ароматичности можно найти во всех спектрах. В ИК-спектре в области валентных колебаний  $C-N$  наблюдается практически только ароматическое поглощение. Имеется пять сильных полос в области 1667—1429  $cm^{-1}$  и четыре сильные полосы в диапазоне 1000—715  $cm^{-1}$ . Интенсивная узкая полоса 3413  $cm^{-1}$  позволяет присоединить атом водорода к азоту, который, как показано, содержится в молекуле.

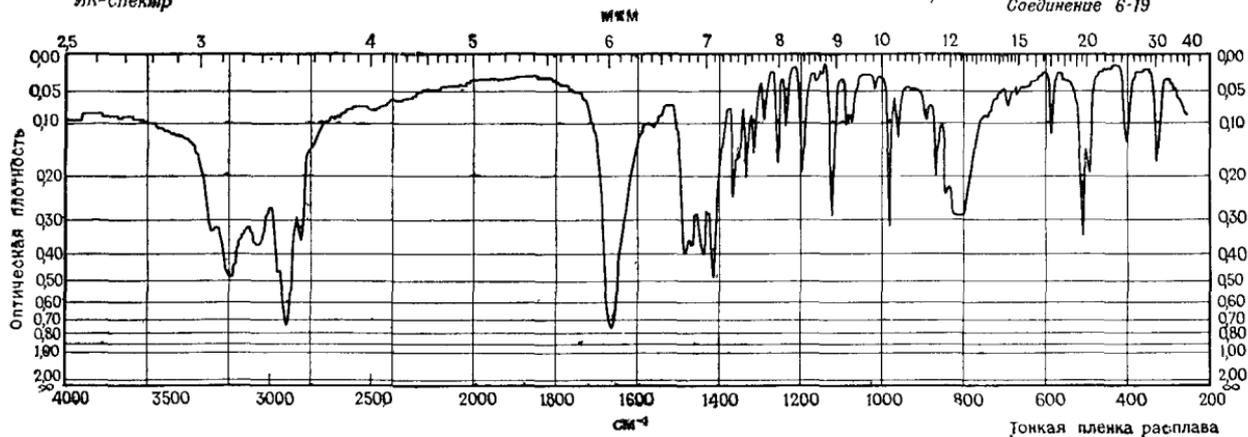
Очевидно, рассматриваемое соединение нельзя считать алифатическим амином. Кроме того, ни ароматический амин, ни молекула типа пиридина не могут объяснить эти спектры. В первом случае в УФ-спектре наблюдался бы гипсохромный сдвиг при рН 1, а во втором случае — усиленное поглощение. В действительности ни о каких изменениях в УФ-спектре не говорится.

В ЯМР-спектре обнаружена широкая размытая полоса с  $\delta$  7,40,  $\tau$  2,60, что соответствует типичному поглощению протона NH. Его положение в слабом поле вместе с упомянутой неспособностью реагировать на изменение рН наводит на мысль, что это пиррольный или индольный NH.

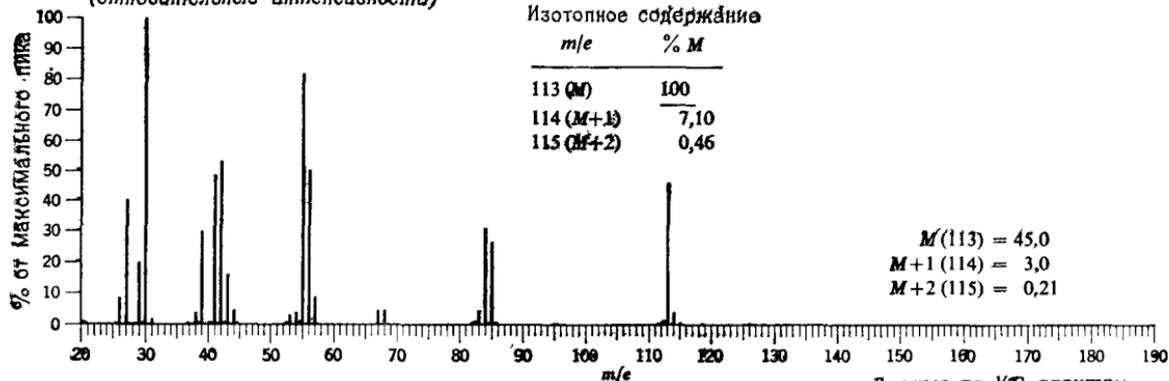
Располагая такой информацией, можно написать структуру хлориндола с атомом хлора в бензольном кольце. Протоны пиррольного кольца проявляются в виде явных триплетов с  $\delta$  6,71,  $\tau$  3,29 для протона в положении 2 и с  $\delta$  6,50,  $\tau$  3,50 для протона в положении 3. Очевидно, протоны не только взаимодействуют друг с другом, но каждый из них взаимодействует с протоном, связанным с азотом. Поскольку атом хлора очень слабо влияет на положение протонов кольца, из имеющихся данных положение замещения атомом хлора определить невозможно. Необходимо привлечь стандартные спектры, чтобы дан-

ИК-спектр

Соединение 6-19



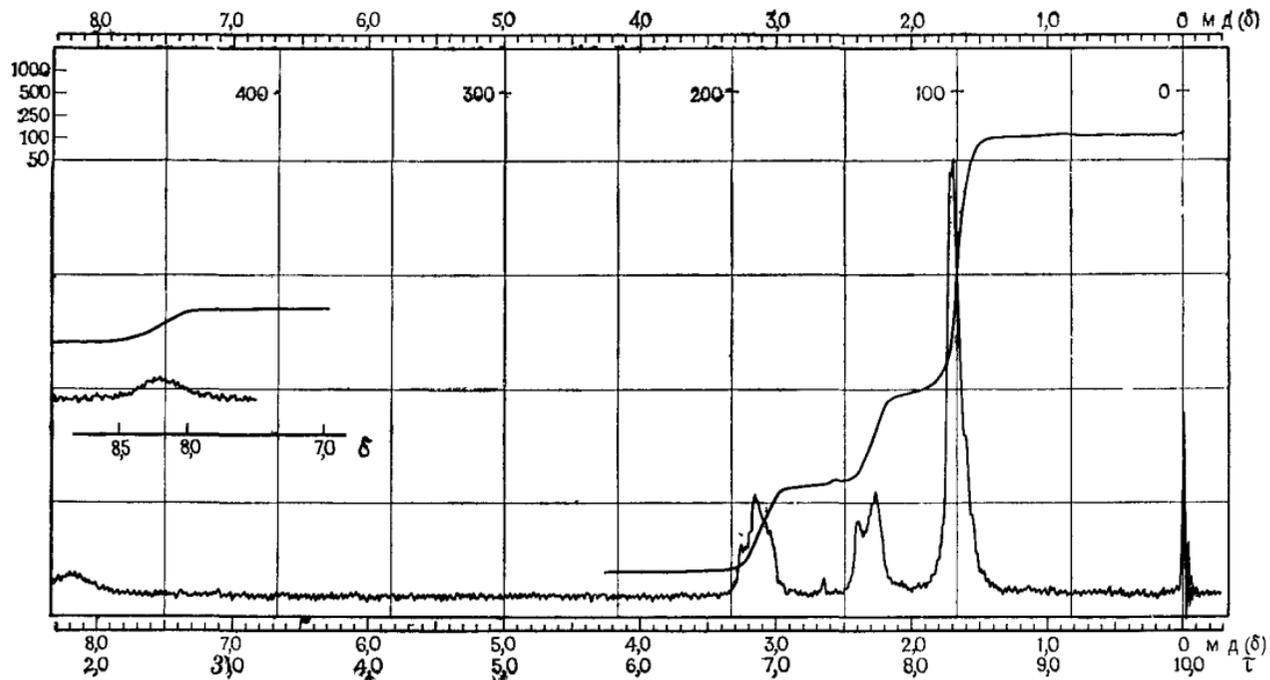
Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



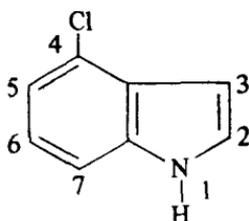
Данные по УФ-спектру

Выше 210 нм полос поглощения нет

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



ное соединение идентифицировать как



4-Хлориндол

Пики, отвечающие дробным массам  $m/e$   $57 \frac{1}{2}$ ,  $75 \frac{1}{2}$ ,  $76 \frac{1}{2}$ , представляют двухзарядные частицы с массами соответственно 115, 151 и 153.

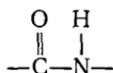
#### СОЕДИНЕНИЕ 6-19

Для массы 113 отбираем следующие молекулярные формулы, содержащие нечетное число атомов азота:

Формула	$M + 1$	$M + 2$
$C_5H_7NO_2$	5,98	0,55
$C_5H_{11}N_3$	6,72	0,19
$C_6H_{11}NO$	7,08	0,42
$C_7H_{15}N$	8,19	0,29

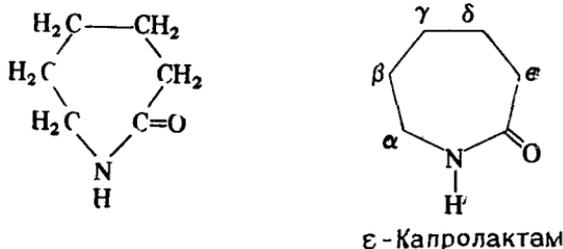
Наилучшим образом подходит формула  $C_6H_{11}NO$ ; она имеет два «ненасыщенных места». Сильная карбонильная полоса в ИК-спектре при  $1669 \text{ см}^{-1}$  вместе с рядом полос между  $3448$  и  $3077 \text{ см}^{-1}$  указывает на амидную группу, но отсутствие «II амидной полосы» делает более вероятной лактамную структуру. УФ- и ЯМР-спектры исключают ароматическую структуру и олефиновые протоны, хотя очень широкое поглощение в низкочастотной ИК-области может вновь вернуть нас к вопросу об ароматичности. Это низкочастотное поглощение, по-видимому, обусловлено внеплоскостными деформационными колебаниями NH.

Молекулярная формула позволяет записать шестичленную лактамную структуру. Все что остается — это определить размер цикла и положения заместителей. Можно отнести широкий размытый сигнал с  $\delta$  8,2,  $\tau$  1,8 в спектре ЯМР к водороду, связанному с лактамным азотом. Имеем следующий фрагмент:



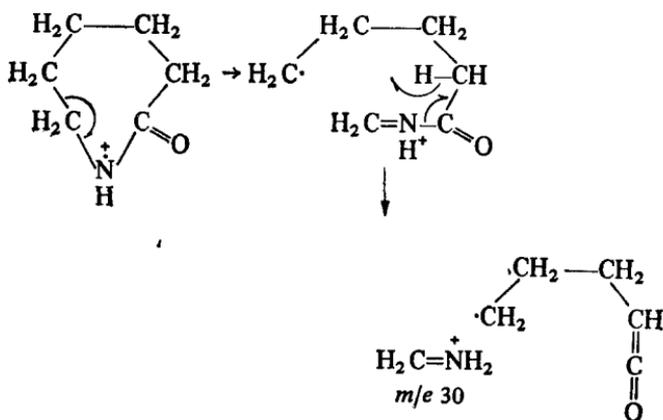
Уширенный триплет, наблюдаемый при  $\delta$  3,2,  $\tau$  6,8, должен представлять группу  $\text{CH}_2$ , связанную с атомом азота, а сравнительно менее дезэкранированная группа  $\text{CH}_2$ , соединенная с  $\text{C}=\text{O}$ ,

могла бы объяснить поглощение около  $\delta$  2,3,  $\tau$  7,7. Интегрирование показывает, что сигнал с центром  $\delta$  1,70,  $\tau$  8,30 обусловлен шестью протонами. Формула соединения может быть записана в виде



В этом лактаме возникает спиновая система  $AA'BB'CC'DD'EE'MX$  ( $M = NH$ ,  $X = N$ ). Если имеется достаточно быстрое конформационное изменение, то протоны каждой метиленовой группы имеют эквивалентный химический сдвиг. Отдельные сигналы искажены уширением, так как эта система далека от первого порядка. Дополнительное уширение сигнала  $\delta$  3,2,  $\tau$  6,8 происходит в результате взаимодействия с протоном NH.

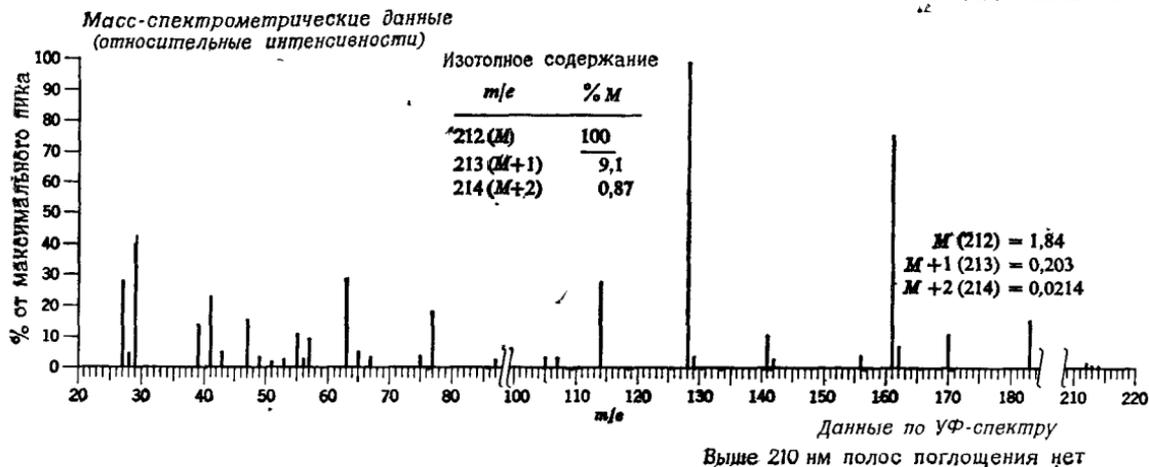
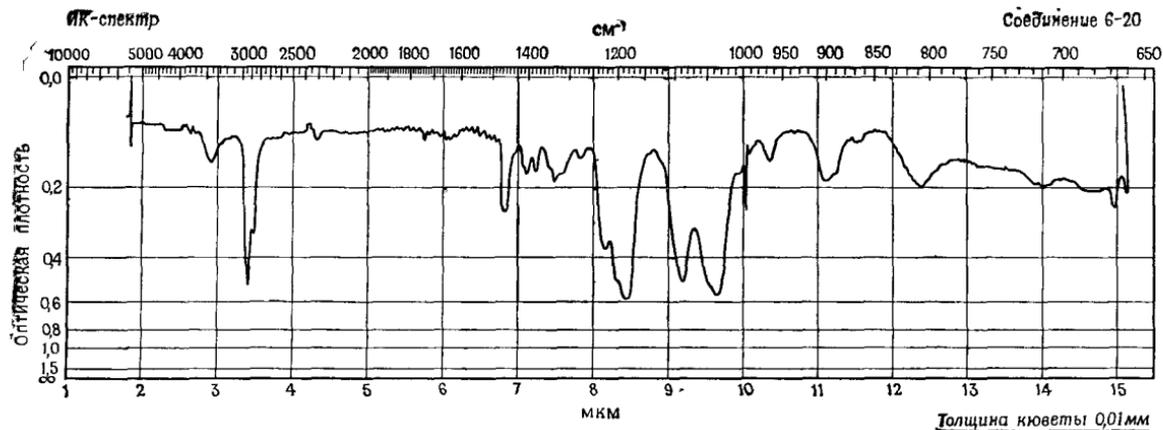
Максимальный пик с  $m/e$  30 в масс-спектре можно объяснить следующим образом:



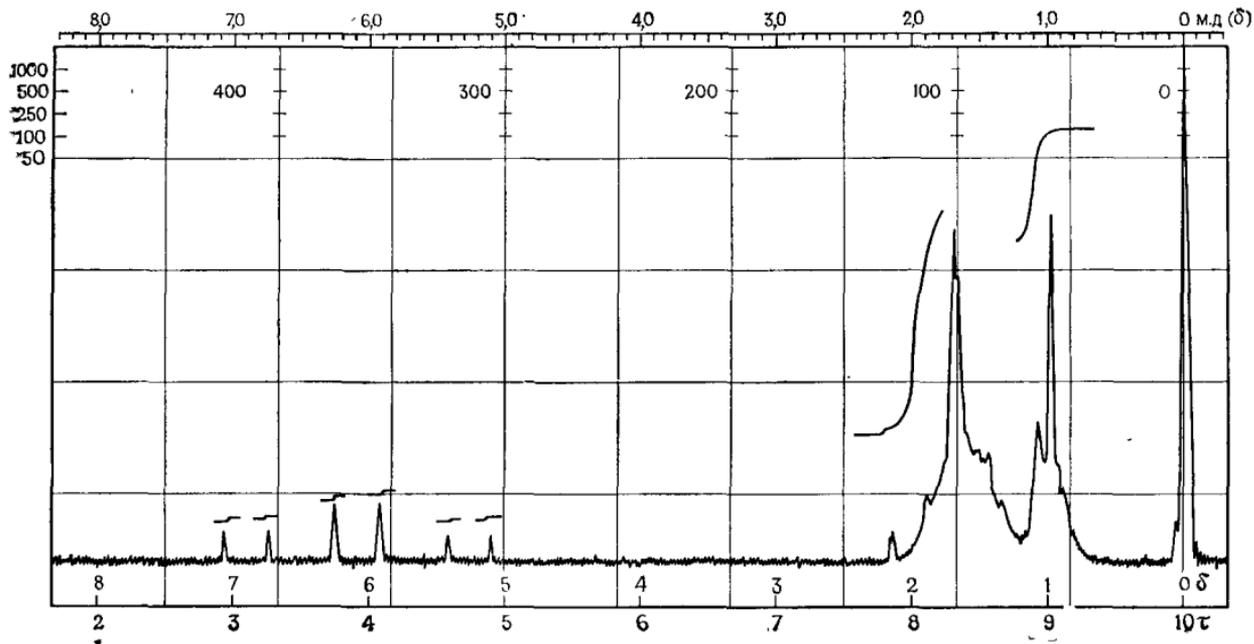
**СОЕДИНЕНИЕ 6-20**

Настоящий пример дается для демонстрации ограниченности предлагаемых методов.

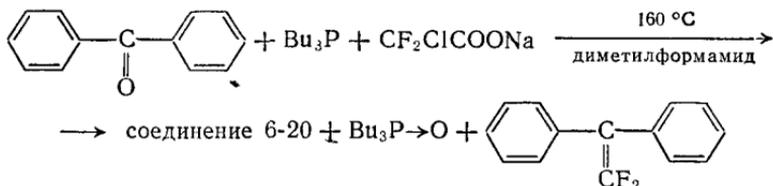
Маловероятно, чтобы в четырех представленных спектрах не содержалось достаточных доказательств для идентификации этого соединения. Однако, если имеется описание его синтеза, идентификация упрощается.



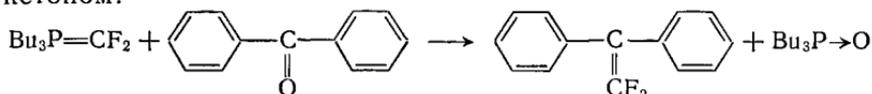
Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



Соединение было выделено в качестве неожиданного, но допустимого побочного продукта в ходе следующего синтеза [Fuqua S. A., Duncan W. G., Silverstein R. M., J. Org. Chem., 30, 2543 (1965)]:

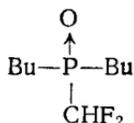


Реакция должна протекать с образованием реагента Виттига из фосфина и карбена  $\text{CF}_2$ , получившегося при пиролизе хлордифторацетата натрия. Реагент Виттига будет реагировать с кетоном:



Молекулярный вес побочного продукта равен 212. Из спектров видно (например, по отсутствию ароматичности), что вещество не является производным бензофенона. В спектрах преобладает скорее алифатическое поглощение. Соединение может содержать фосфор или фтор либо и то и другое. Отсутствие хлора очевидно. Интенсивную полосу  $1182\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям алифатической связи  $\text{P}\rightarrow\text{O}$ , а полосы  $1087$  и  $1033\text{ см}^{-1}$  — к валентному колебанию связи  $\text{C}-\text{F}$ . Трудность состоит в том, что, если имеется группа  $\text{P}\rightarrow\text{O}$ , существование трех бутильных групп невозможно, так как соединение не является обычным продуктом  $\text{Bu}_3\text{P}\rightarrow\text{O}$ .

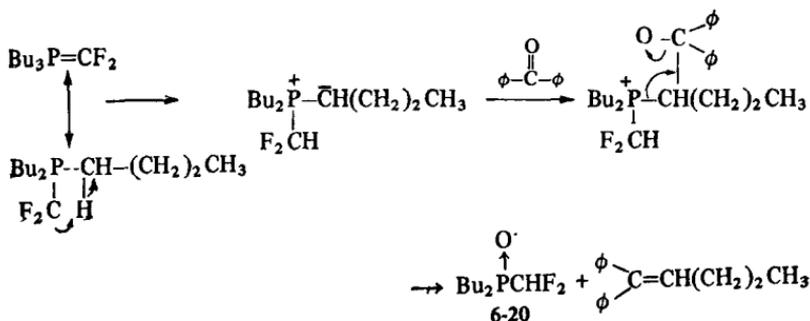
Допустим, что происходит замещение одной бутильной группы. Это приводит к уменьшению молекулярного веса на 51 единицу, а следовательно, в качестве возможного фрагмента можно предложить  $\text{CHF}_2$  и подтвердить это с помощью очень интересного спектра ЯМР. Если сигналы в сильном поле представляют 18 протонов бутильных групп, то спектр в слабом поле целиком обусловлен сигналом одного протона, центр которого находится при  $\delta 6,07$ ,  $\tau 3,93$ . Сигнал протона расщепляется в триплет геминальными атомами фтора ( $J_{\text{HF}} = 49,4\text{ Гц}$ ), а каждый пик вновь расщепляется в дублет на атоме фосфора ( $J_{\text{HP}} = 19,4\text{ Гц}$ ). Поэтому искомое соединение можно записать в виде



Окись дибутилдифторметилфосфина

Некоторые из основных пиков фрагментации в масс-спектре можно интерпретировать следующим образом:  $m/e$  183 ( $M - \text{CH}_3\text{CH}_2$ ),  $m/e$  161 ( $M - \text{CHF}_2$ ),  $m/e$  47 ( $\text{P} \rightarrow \text{O}$ ). Максимальный пик с  $m/e$  128 должен возникнуть в результате сложных перегруппировок. Пики  $M + 1$  и  $M + 2$  согласуются с вычисленными значениями для предложенной структуры.

Перегруппировка исходного реагента Виттига дает приемлемое объяснение происхождения этого неожиданного продукта:



СОЕДИНЕНИЕ 6-21

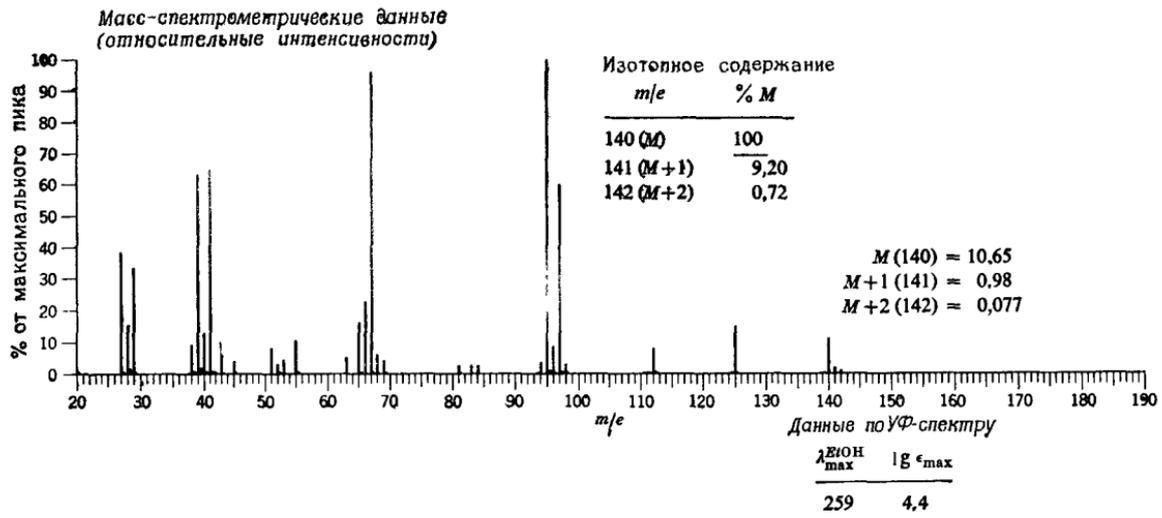
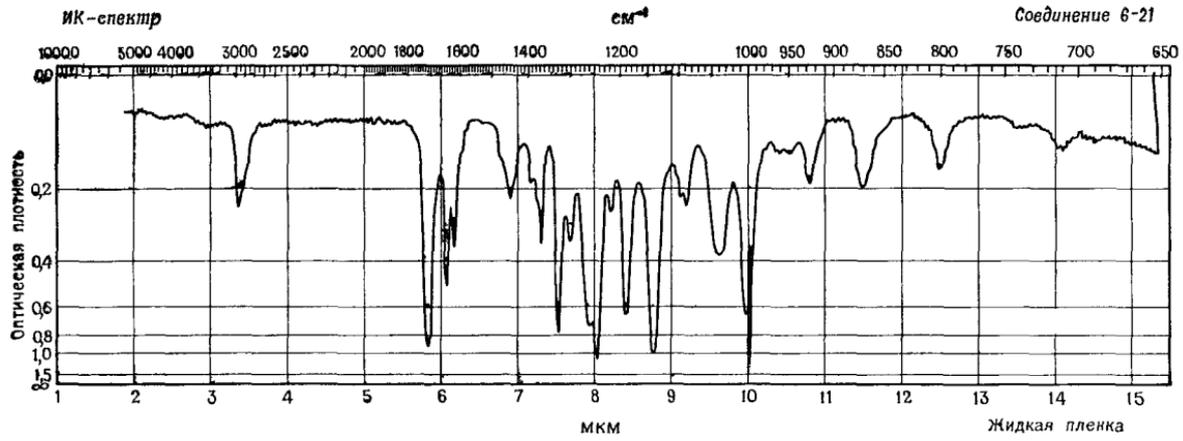
Молекулярный ион ( $m/e$  140) и массы  $M + 1$  и  $M + 2$  после исключения формул, содержащих нечетное число атомов азота, дают основание рассматривать следующие формулы:

Формула	$M + 1$	$M + 2$
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	8,56	0,52
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$	8,92	0,75
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$	9,66	0,42

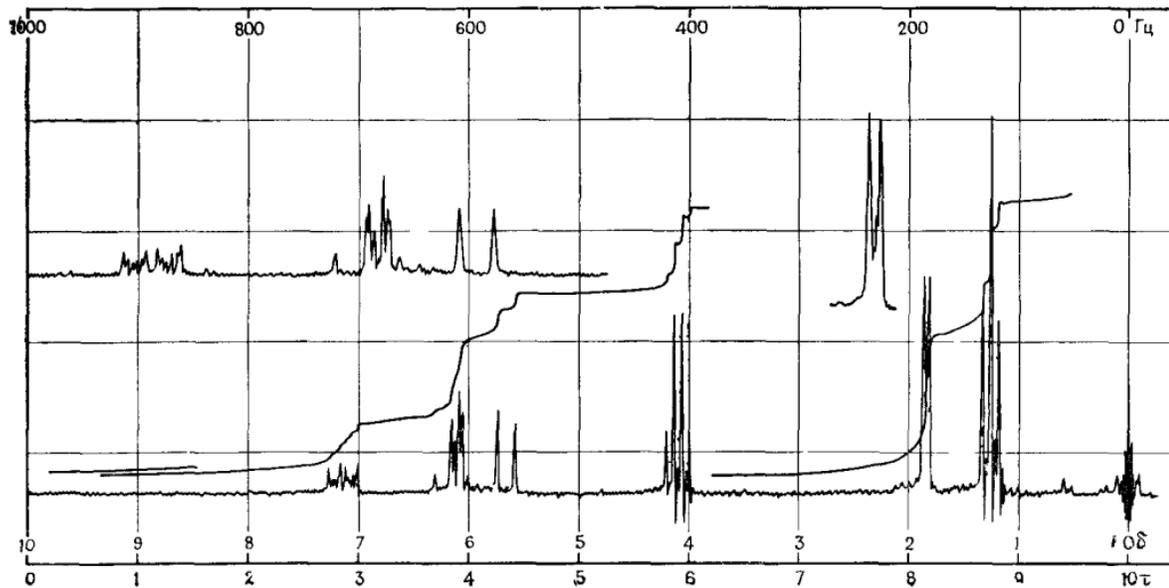
Рассмотрение ИК-спектра позволяет выбрать формулу, содержащую два атома кислорода, поскольку интенсивная полоса  $1709 \text{ см}^{-1}$  и многочисленные полосы в области  $1300\text{—}1160 \text{ см}^{-1}$  указывают соответственно на валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$

и  $\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$ . Поэтому предполагаем сложный эфир с молекулярной формулой  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Триплет с  $\delta$  1,25,  $\tau$  8,75 (три протона) и квартет с  $\delta$  4,10,  $\tau$  5,90 (два протона) позволяют предположить этиловый эфир. Химический сдвиг квартета относится

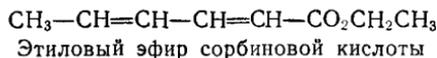
к метиленовой группе структурного элемента  $\text{RCO}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ . При сравнении с молекулярной формулой получается, что группа R представляет остаток  $\text{C}_5\text{H}_7$ , содержащий два «ненасыщенных



Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ , 100 МГц)



места». По крайней мере одно из них обусловлено двойной связью, так как в спектре ЯМР проявляется сигнал олефиновых протонов с  $\delta$  5,0—6,5,  $\tau$  5,0—4,5. Ясно также, что двойная связь сопряжена с уже упоминавшейся карбонильной группой, валентные колебания которой проявляются в области более низких частот, чем для нормальных несопряженных алифатических сложных эфиров (1730—1715  $\text{см}^{-1}$ ). Сильное сопряжение структуры подтверждается и УФ-спектром. Структурный элемент  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$  наблюдается в виде пары полос (соответственно симметричных и асимметричных) валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{C}$  при 1645 и 1634  $\text{см}^{-1}$ . Поскольку возникновение сигналов в слабом поле нельзя объяснить не чем иным, как олефиновым протоном (например, нет указания на ароматичность), сигнал в необычно слабом поле с  $\delta$  7,10,  $\tau$  2,90 также можно отнести к олефиновому протону. Интегрирование показывает наличие всего четырех олефиновых протонов. Оставшийся сигнал в спектре ЯМР ( $\delta$  1,85,  $\tau$  8,15) вполне согласуется с метильной группой, присоединенной к атому углерода, содержащему двойную связь (см. таблицу химических сдвигов) и один протон (следовательно, этот сигнал — дублет). Эти данные могут соответствовать только присоединению метильной группы к концу цепи сопряжения (на значительном расстоянии от сложноэфирной группы). Таким образом, искомую формулу можно записать в виде



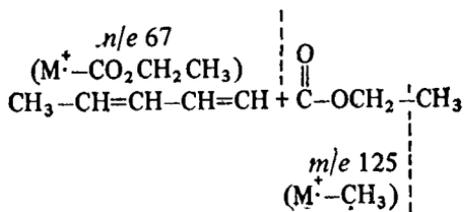
Такая структура подтверждается данными табл. XI и XII в гл. 5:

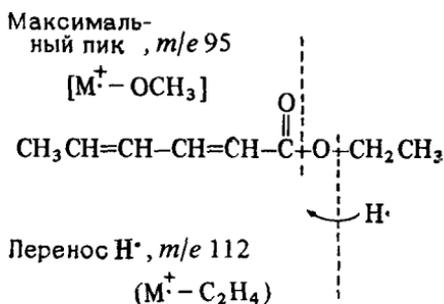
	нм
Исходное значение $\text{R}-\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$	208
Одна связь $\text{C}=\text{C}$ , передающая сопряжение	+30
Один заместитель в $\delta$ -положении	+18

$$(\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}})_{\text{выч}} = 256 \pm 5$$

Вычисленная величина очень хорошо согласуется с наблюдающимся максимумом поглощения 259 нм.

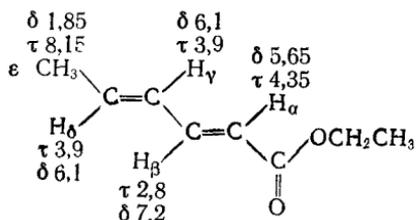
Картину фрагментации в масс-спектре легко объяснить следующими схемами разрыва связей:



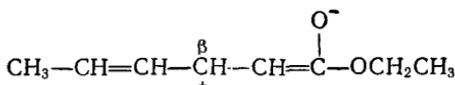


Полоса  $1000\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к деформационным колебаниям  $C-H$ , доказывает, что конфигурация относительно двойной связи  $C=C$  является *транс-транс* (см. примечание к табл. III приложения В в гл. 3).

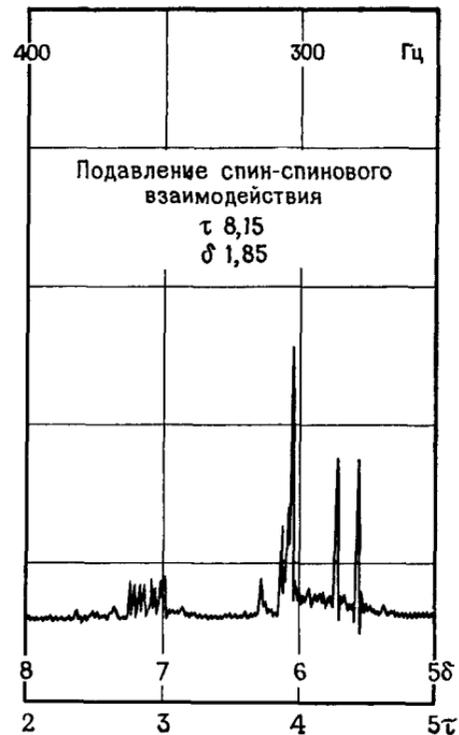
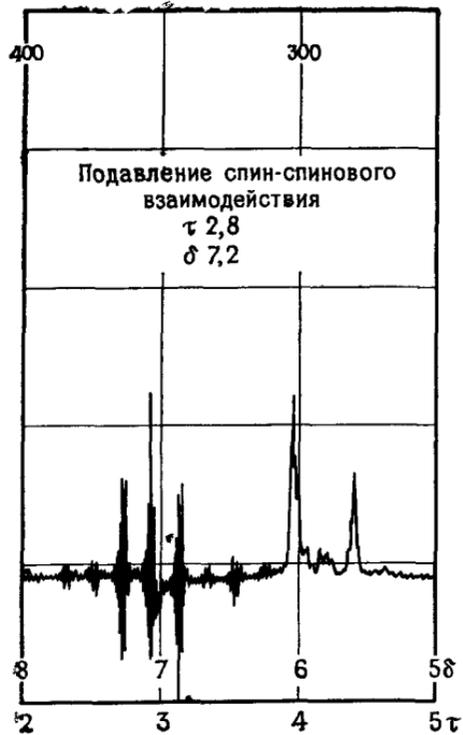
Спектр ЯМР имеет некоторые особенности, которые можно объяснить только после экспериментов с подавлением спин-спинового взаимодействия:



Облучение с частотой, отвечающей поглощению ядер  $H_\beta$  с  $\delta$  7,2,  $\tau$  2,8, снимает спин-спиновое взаимодействие  $J_{\beta\delta}$  и  $J_{\beta\alpha}$  и упрощает сигнал  $H_\alpha$  около  $\delta$  5,65,  $\tau$  4,35. Заметим, что отнесение  $\alpha,\beta$ -двойной связи к *транс*-типу подтверждается величиной константы вицинального спин-спинового взаимодействия  $J$  (примерно 18 Гц) для поглощения  $H_\alpha$ . Поглощение  $H_\delta$  и  $H_\gamma$  около  $\delta$  6,1,  $\tau$  3,9 также частично уменьшается. Положение сигнала  $H_\beta$  в исключительно слабом поле по сравнению с обычными олефиновыми протонами можно объяснить существованием резонансной формы, в которой электронная плотность на  $\beta$ -углеродном атоме понижена:



Подавление сигнала  $H_\alpha$  с  $\delta$  5,65,  $\tau$  4,35, так же как и  $H_\delta$  с  $\delta$  1,85,  $\tau$  8,15, приводит к частичному уменьшению сигнала с  $\delta$  7,2,  $\tau$  2,8.

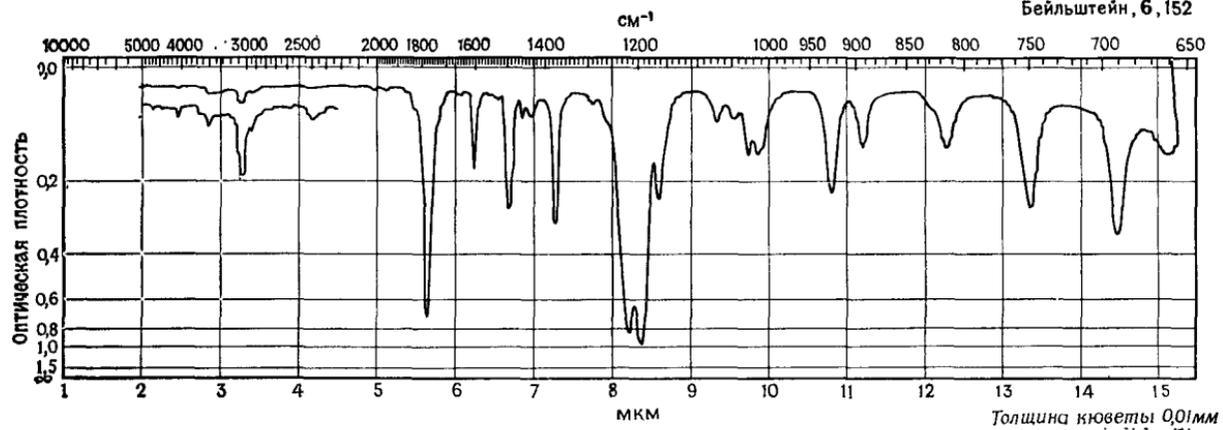


## Глава 7

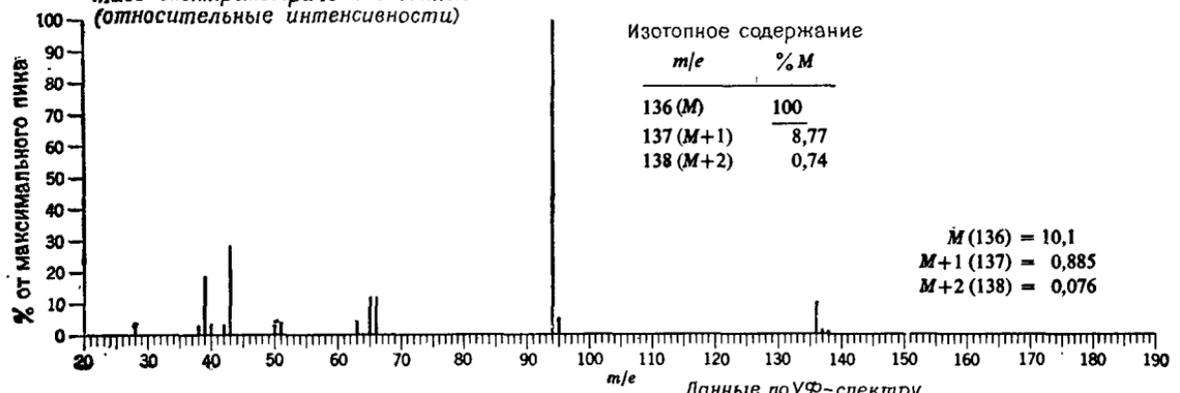
# ЗАДАЧИ ПО СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (С ОТВЕТАМИ ИЗ БЕЙЛЬШТЕЙНА)

Эта глава состоит из 19 наборов спектров. Каждое соединение представлено четырьмя спектрами и идентифицируется с помощью справочника Бейльштейна. Выбранные соединения содержат только атомы С, Н, О, N, S и галогены.

Бейльштейн, 6, 152



Масс-спектрометрические данные (относительные интенсивности)



Изотопное содержание

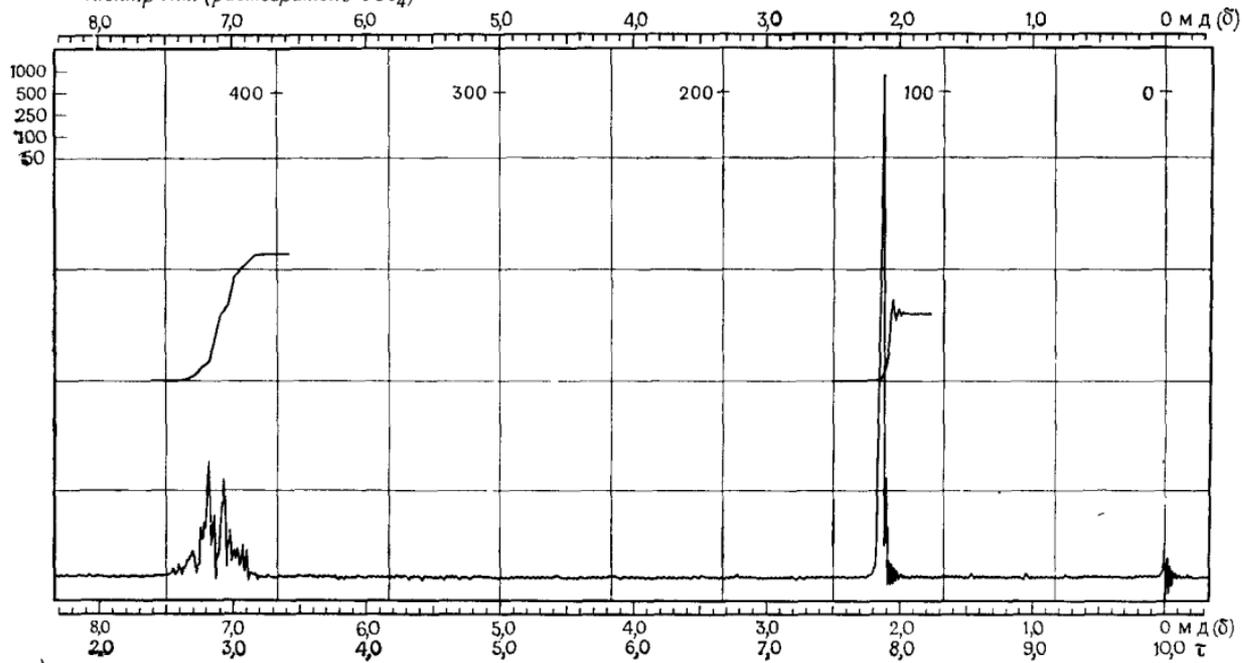
<i>m/e</i>	% <i>M</i>
136 ( <i>M</i> )	100
137 ( <i>M</i> +1)	8,77
138 ( <i>M</i> +2)	0,74

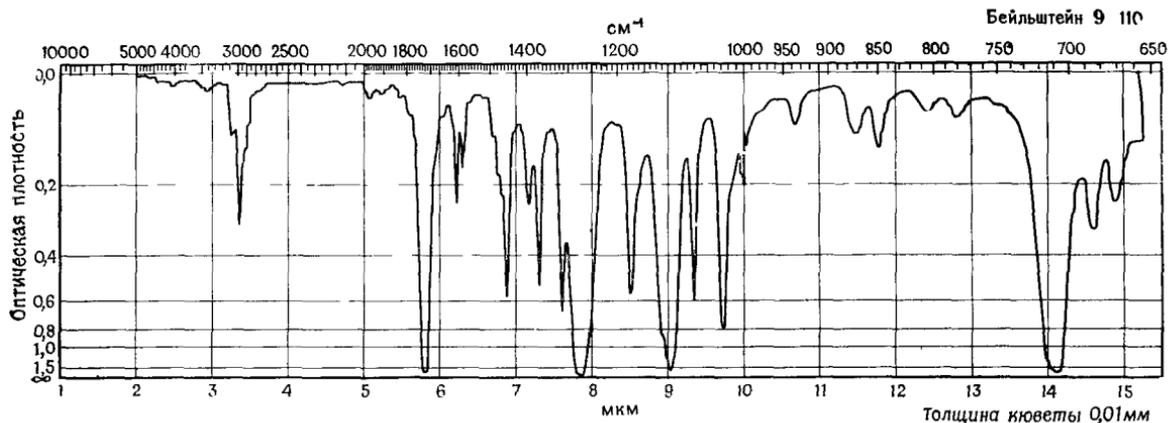
*M* (136) = 10,1  
*M*+1 (137) = 0,885  
*M*+2 (138) = 0,076

Данные по УФ-спектру

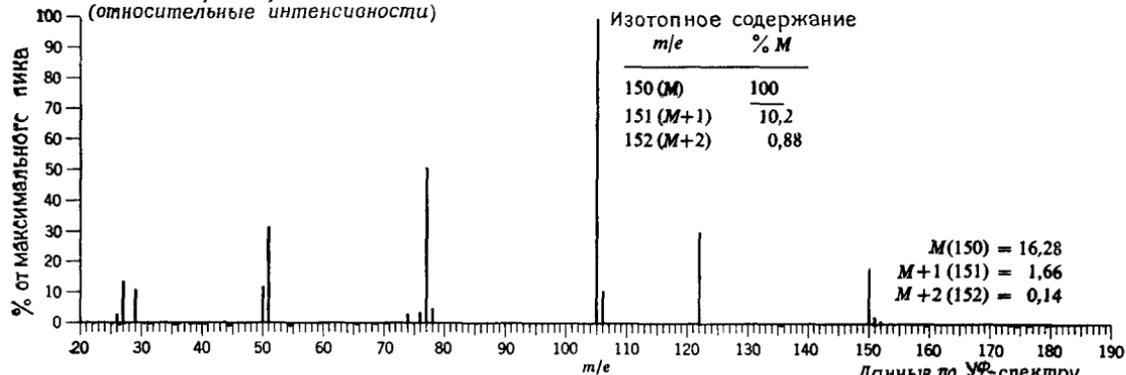
$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	253	2,15
		259	2,24
248	2,02	265	2,12

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )

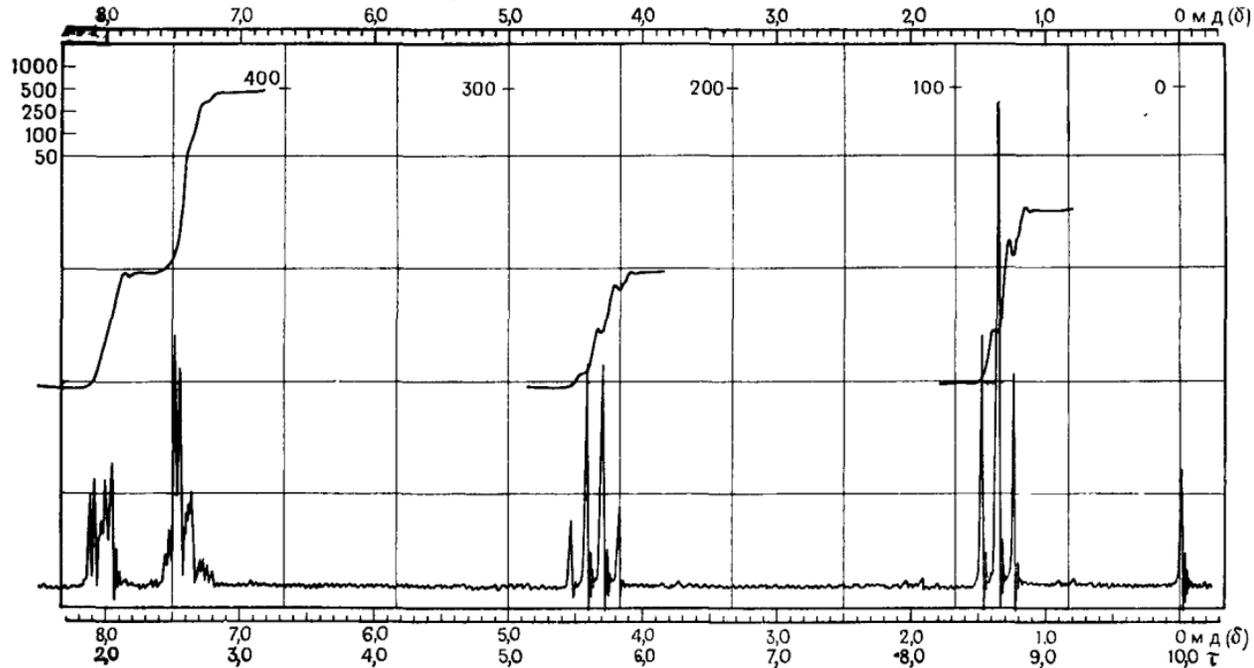


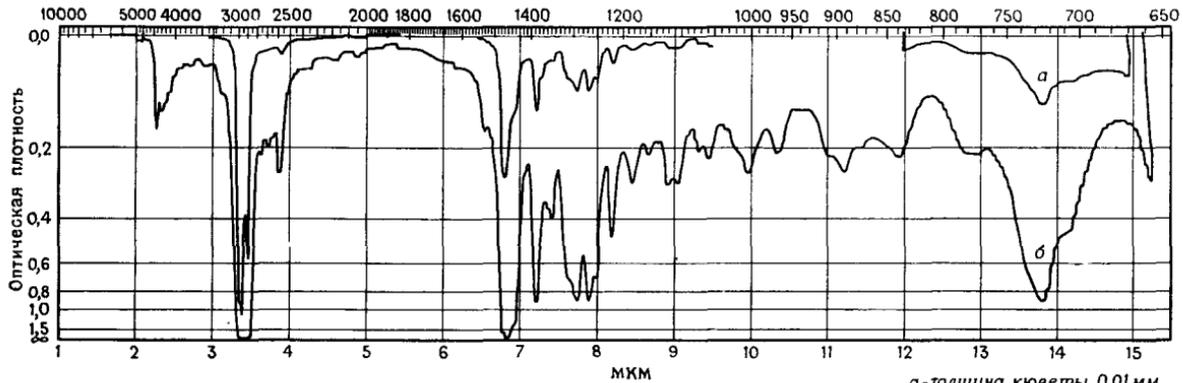


Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



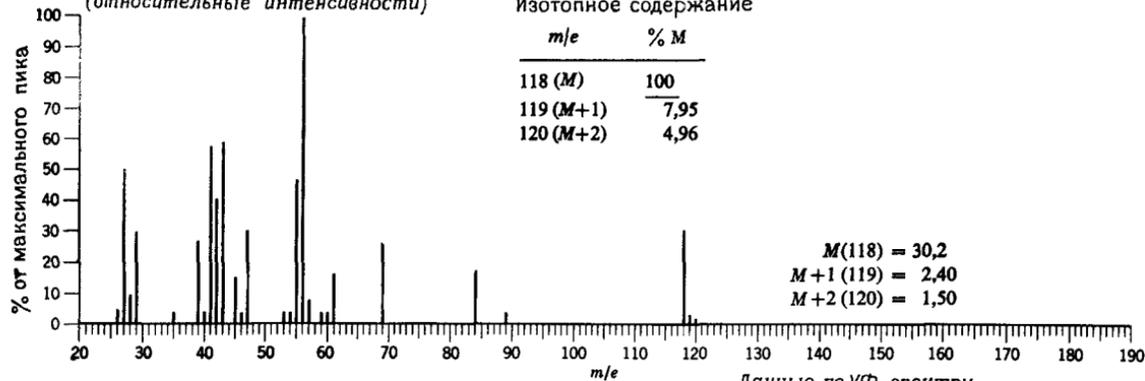
Спектр ЯМР (растворитель  $CDCl_3$ )





а-толщина кюветы 0,01 мм  
б-толщина кюветы 0,1 мм

Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



Изотопное содержание

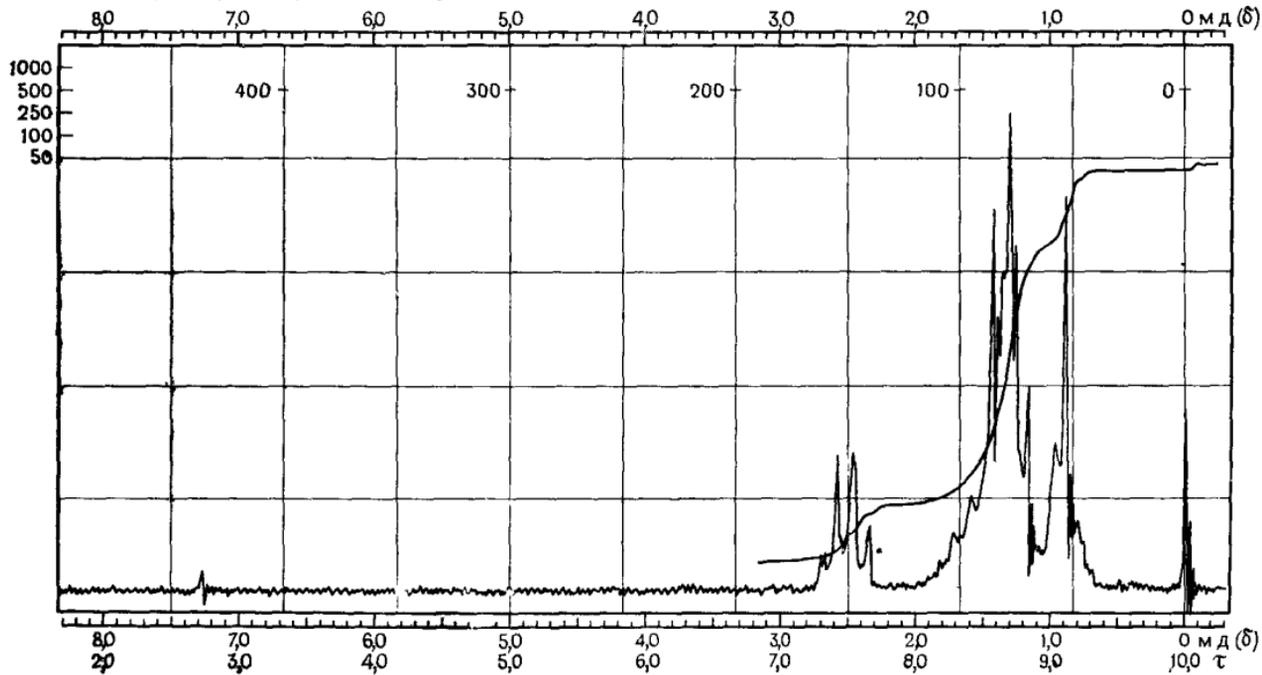
$m/e$	% M
118 (M)	100
119 (M+1)	7,95
120 (M+2)	4,96

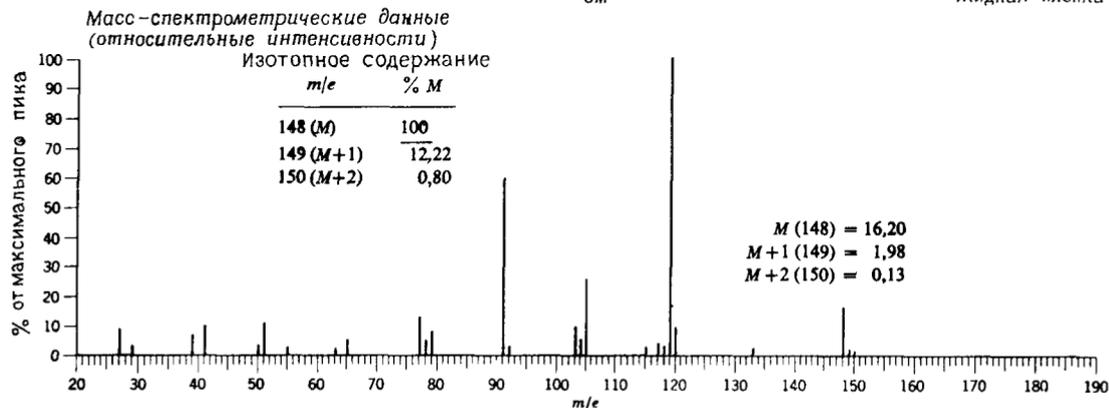
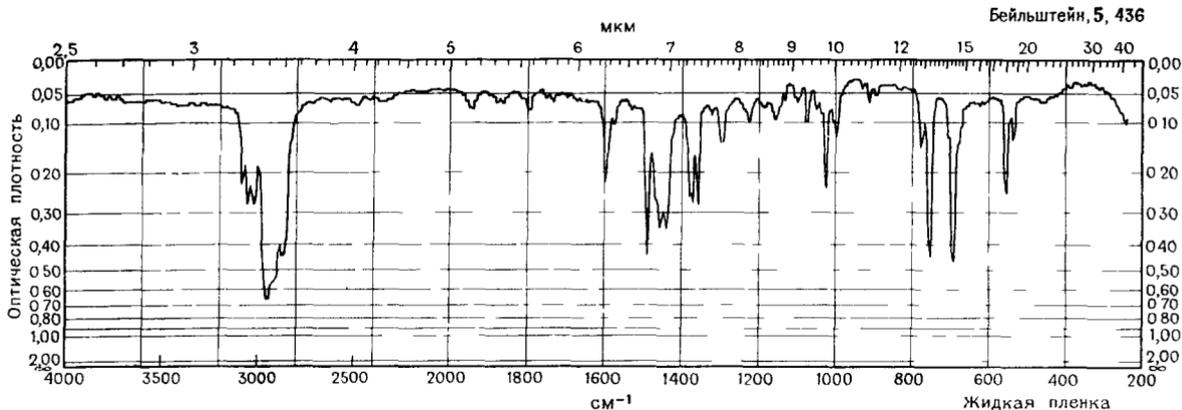
$M(118) = 30,2$   
 $M+1(119) = 2,40$   
 $M+2(120) = 1,50$

Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{max}}^{\text{C}_2\text{H}_{12}}$	$\epsilon_{\text{max}}$
225 (s)	163 (s) = плечо

Спектр ЯМР (растворитель  $CDCl_3$ )



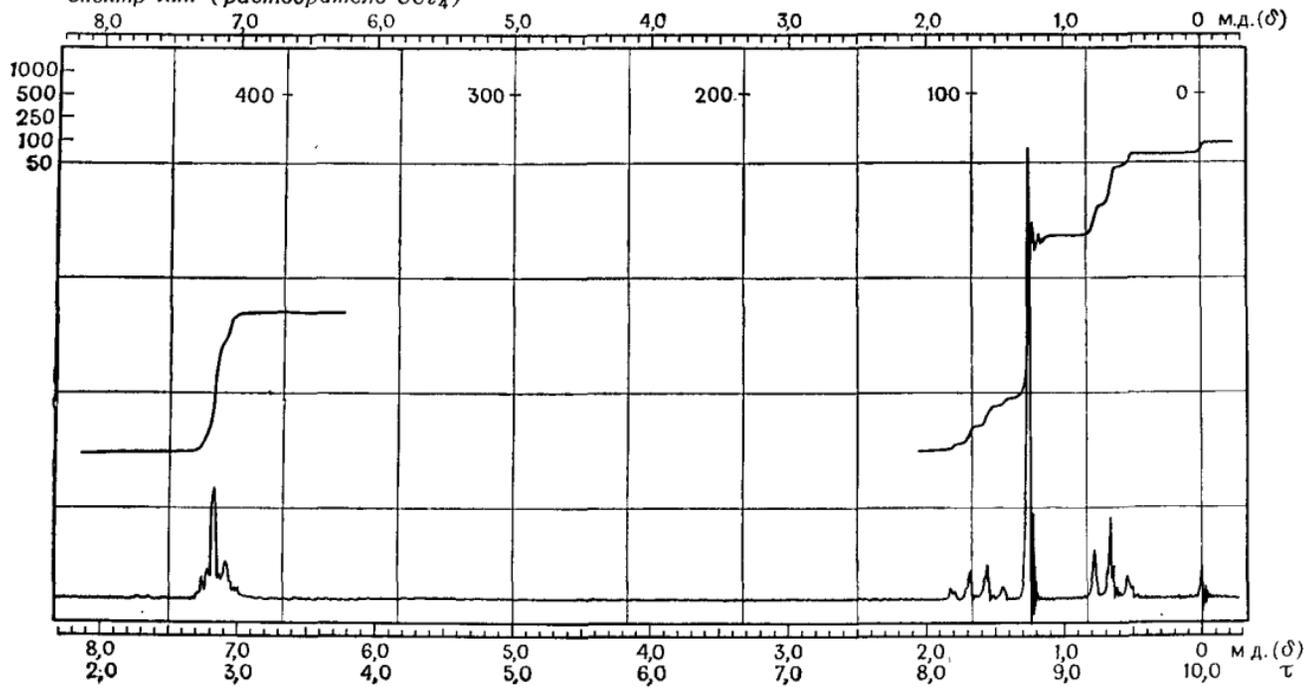


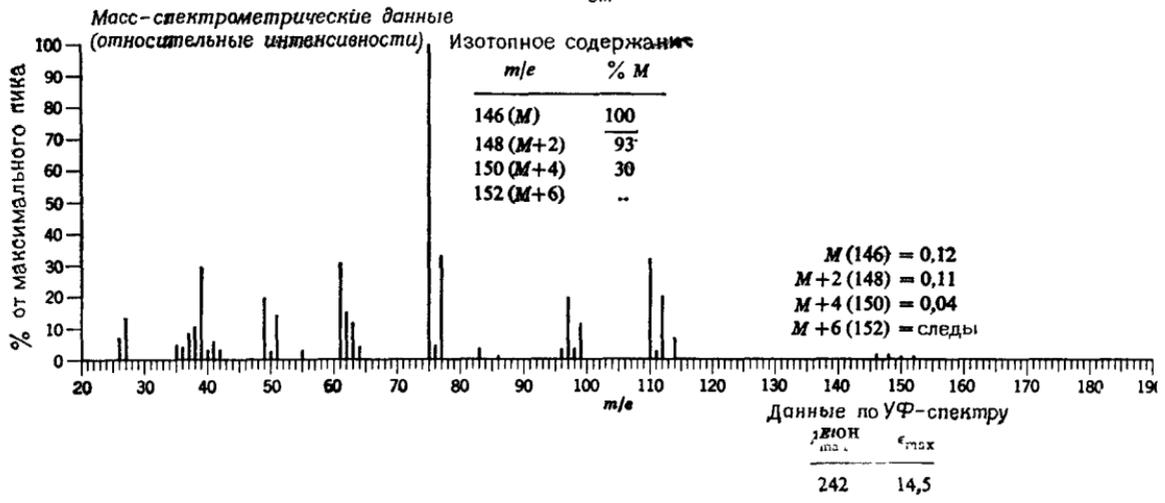
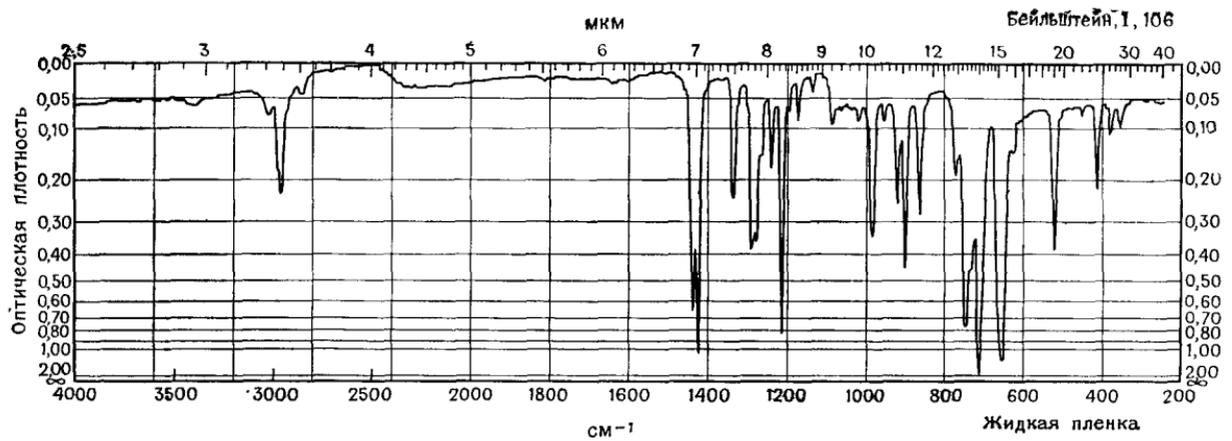
Данные по УФ-спектру 242 (s)

1,85	258	2,29
Изооктан	247,5 (s)	2,09
$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	2,19
217 (s)	3,60	
236 (s)	1,57	

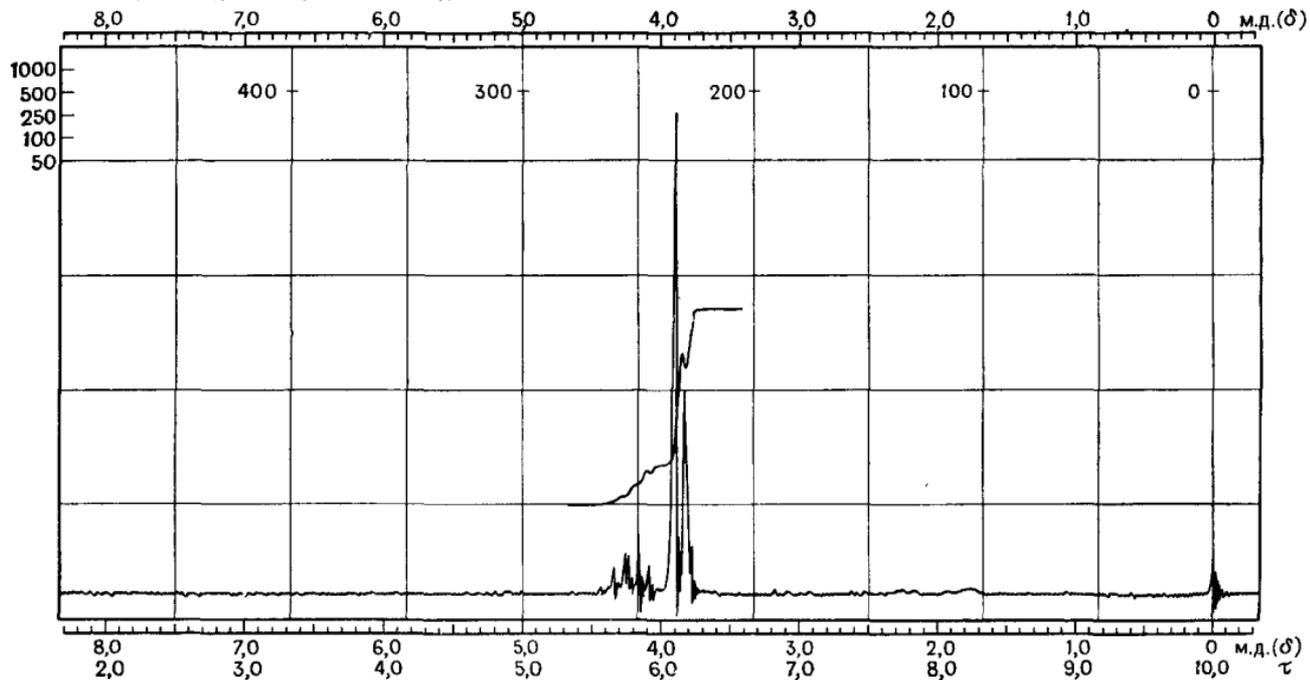
(s) = плечо

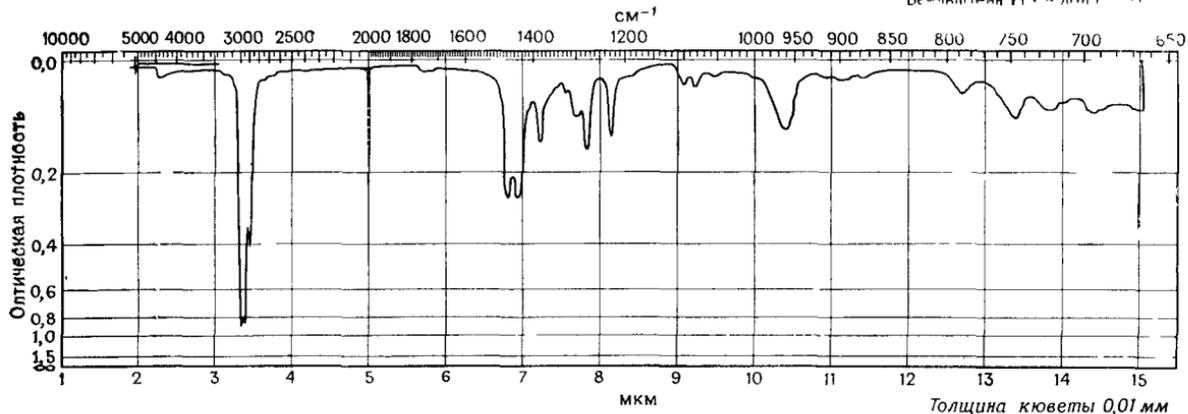
Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



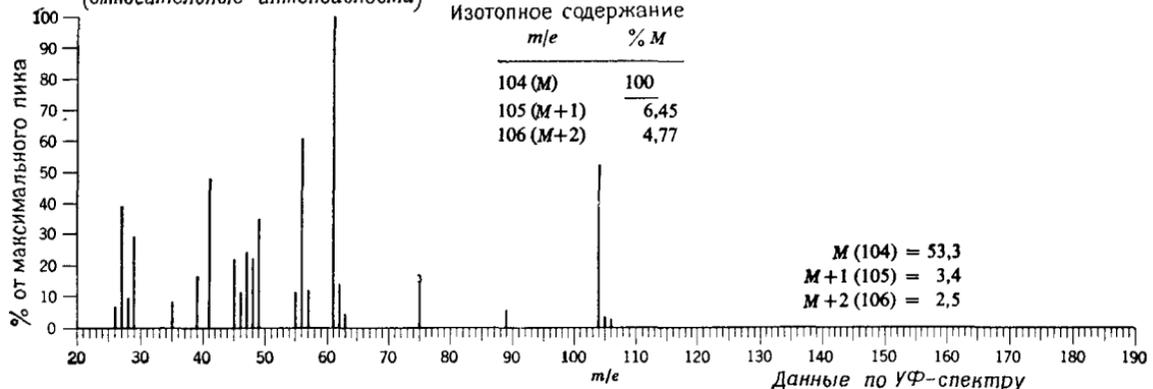


Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )





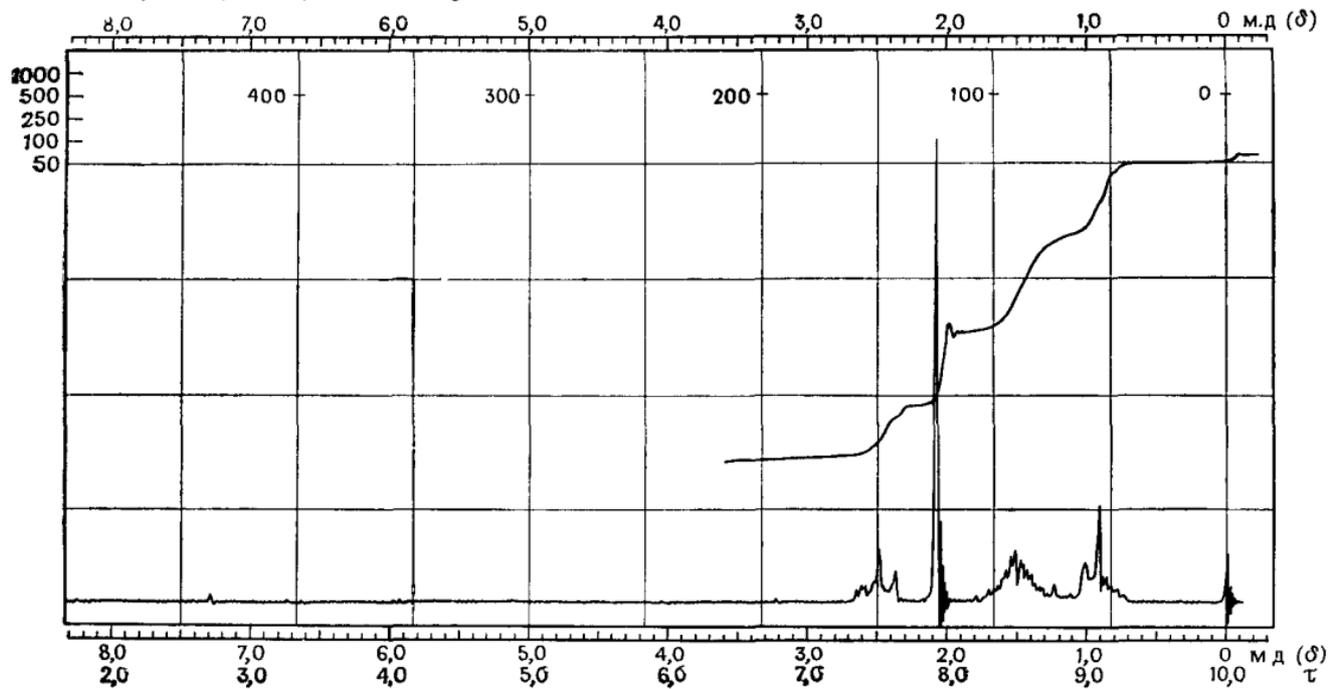
Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)

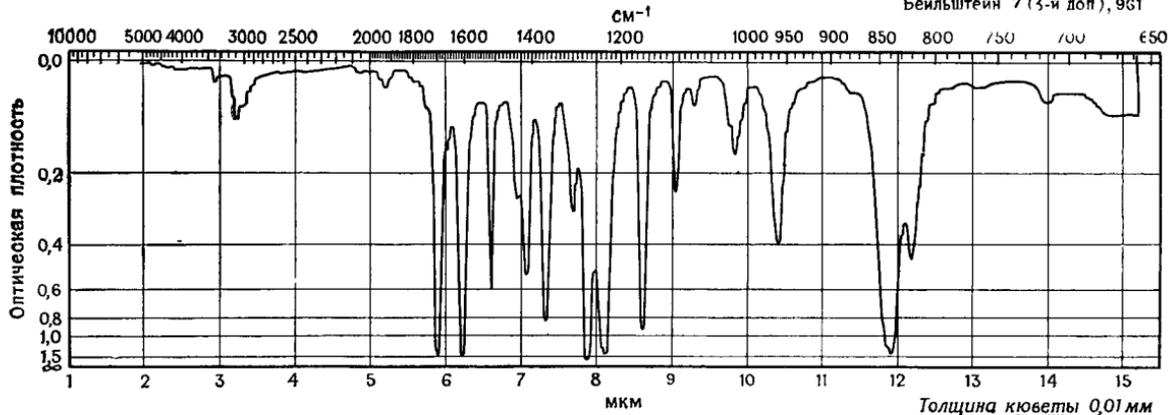


Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$
228(перегиб)	106

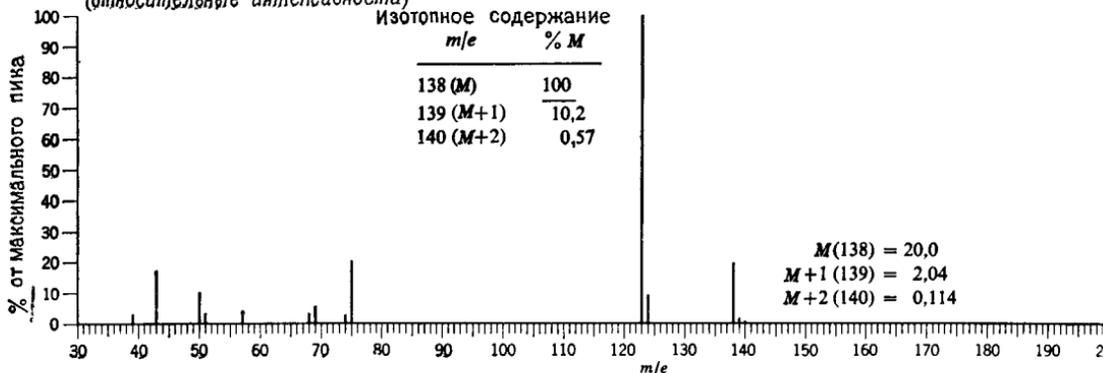
Спектр ЯМР (растворитель  $CDCl_3$ )





Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)

Изотопное содержание	
$m/e$	% $M$
138 ( $M$ )	100
139 ( $M+1$ )	10,2
140 ( $M+2$ )	0,57

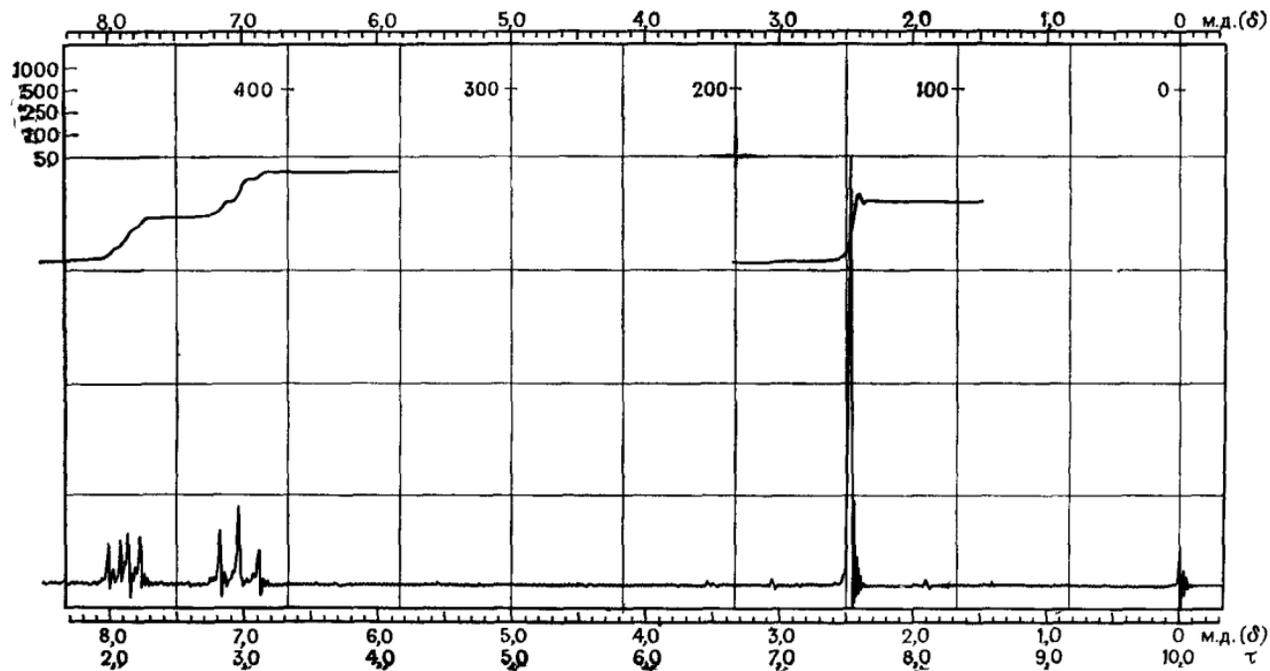


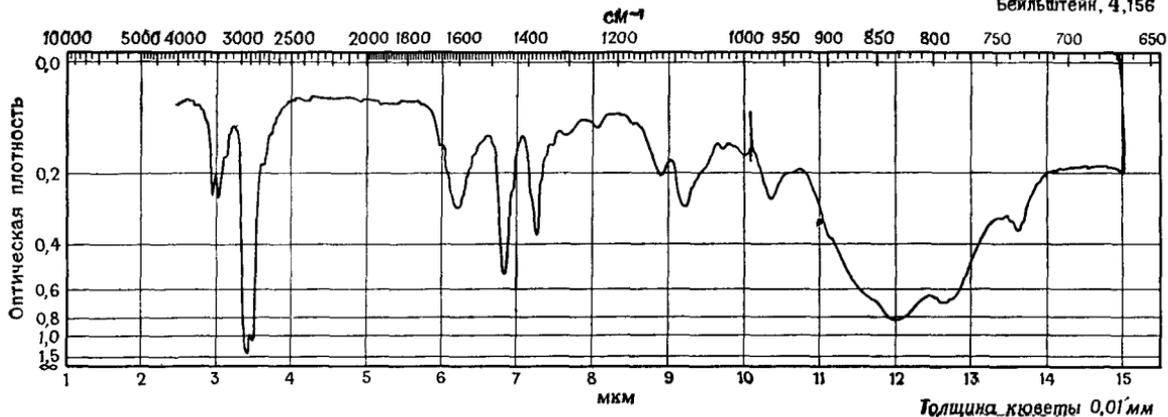
$M(138) = 20,0$   
 $M+1(139) = 2,04$   
 $M+2(140) = 0,114$

Данные по УФ-спектру			
изооктан	$\lambda_{\max}$	$\epsilon_{\max}$	
	275	466	292 (s) 86
	278 (s)	258	312 71
	240	16 900	
	268	762	

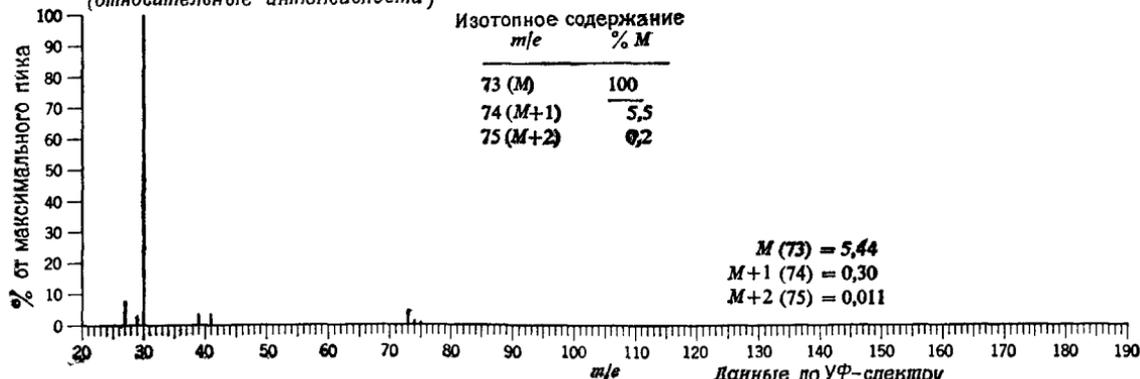
(s) = плечо

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )





Толщина кюветы 0,01 мм

Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)

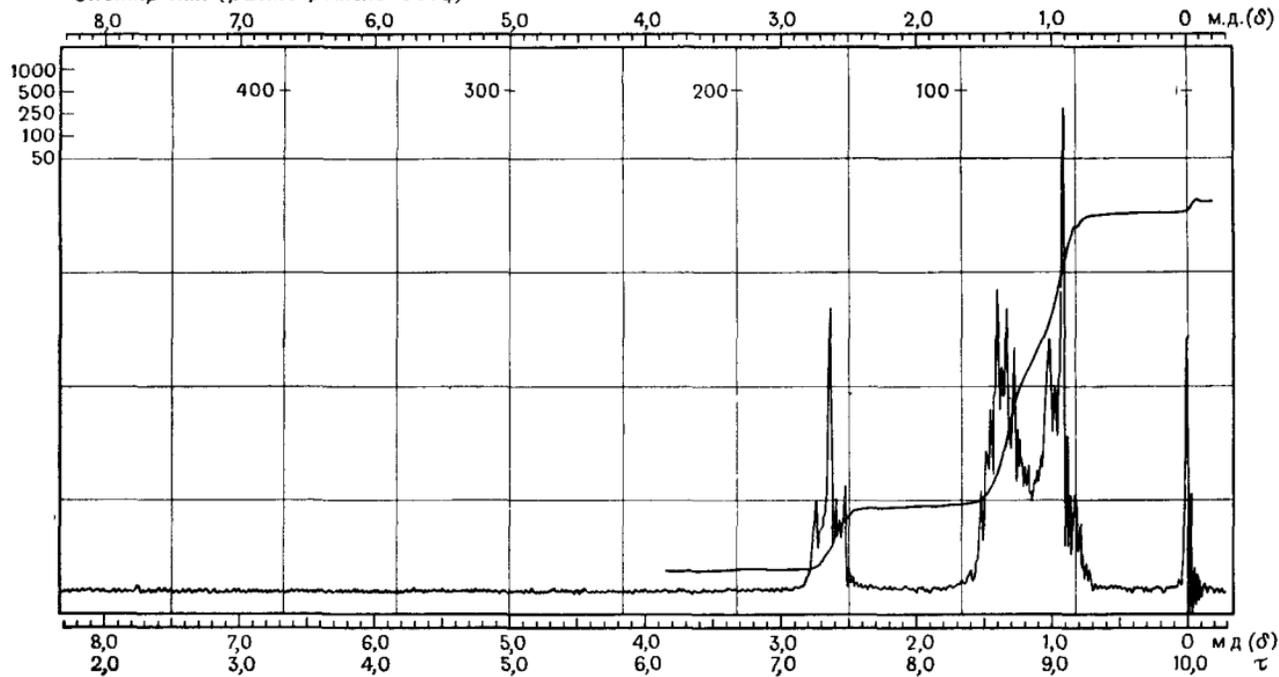
Изотопное содержание	
$m/e$	% M
73 (M)	100
74 (M+1)	5,5
75 (M+2)	0,2

$M (73) = 5,44$   
 $M+1 (74) = 0,30$   
 $M+2 (75) = 0,011$

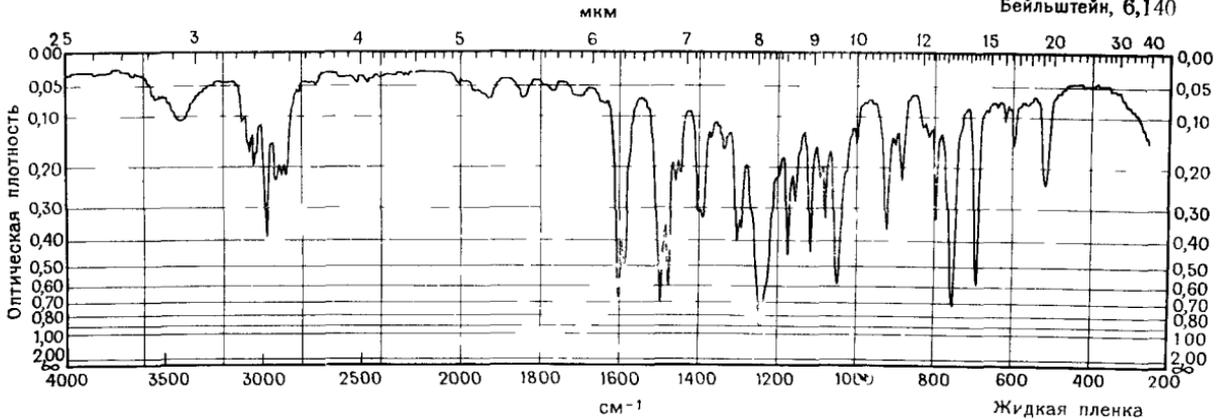
Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$
225(s)	56'
(s) = плечо	

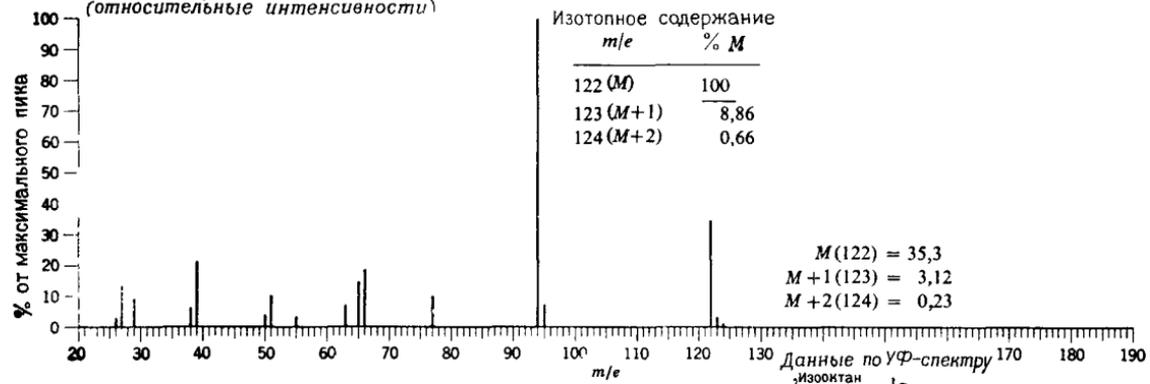
Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )



Бейльштейн, 6,140



Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



Изотопное содержание

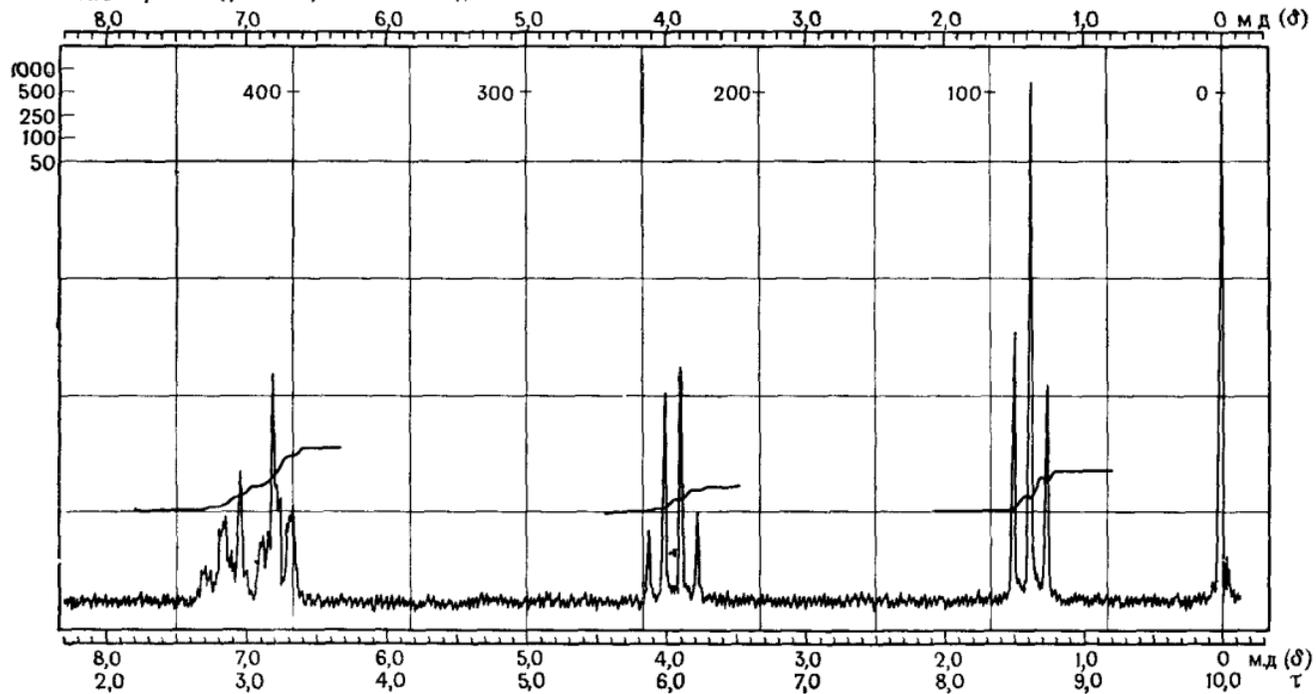
$m/e$	% M
122 (M)	100
123 (M+1)	8,86
124 (M+2)	0,66

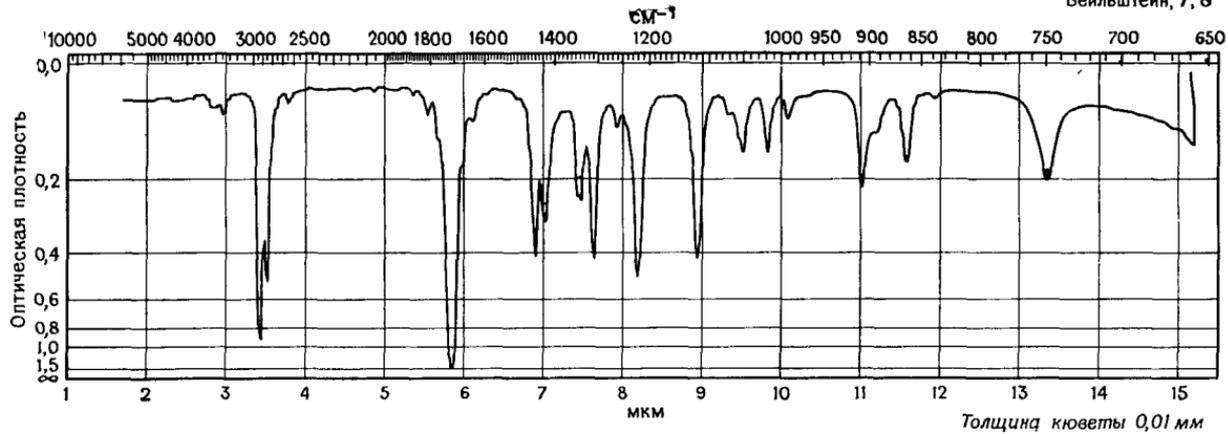
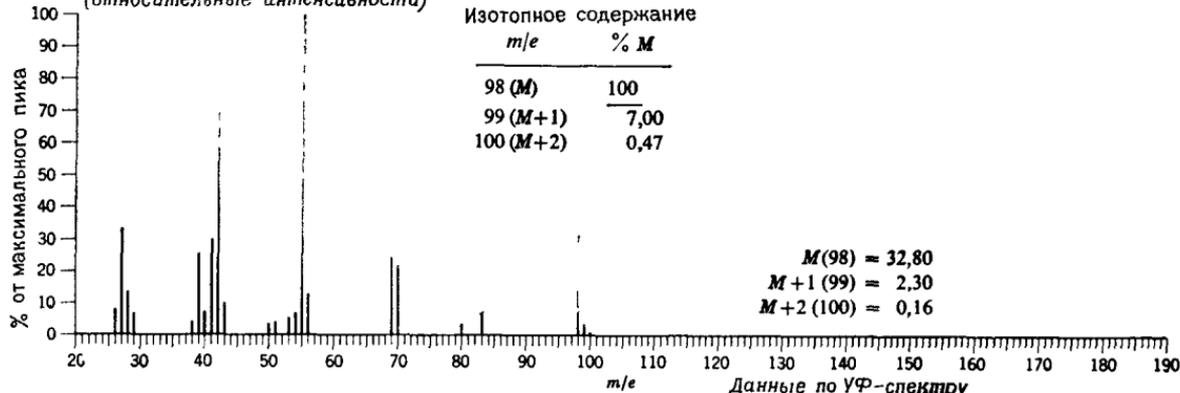
$M(122) = 35,3$   
 $M+1(123) = 3,12$   
 $M+2(124) = 0,23$

Данные по УФ-спектру

Изобоктан $\lambda_{\text{max}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$
222	3,88
254	3,12
260	3,28
267	3,25

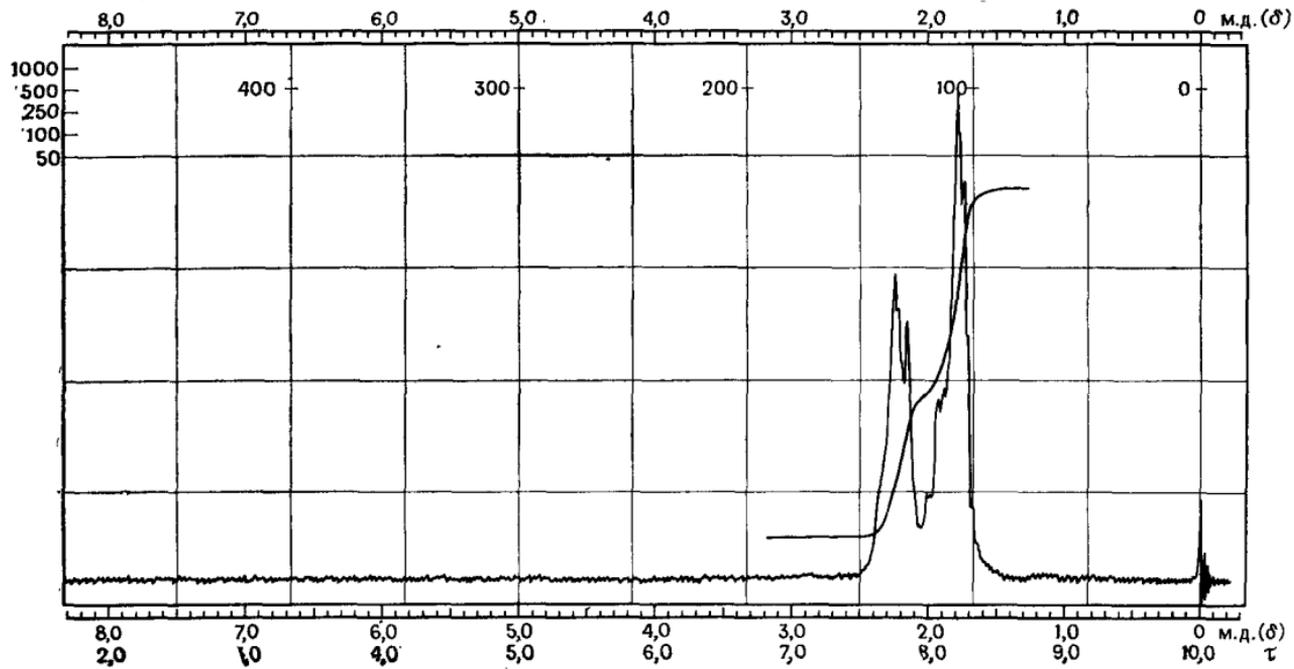
Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )

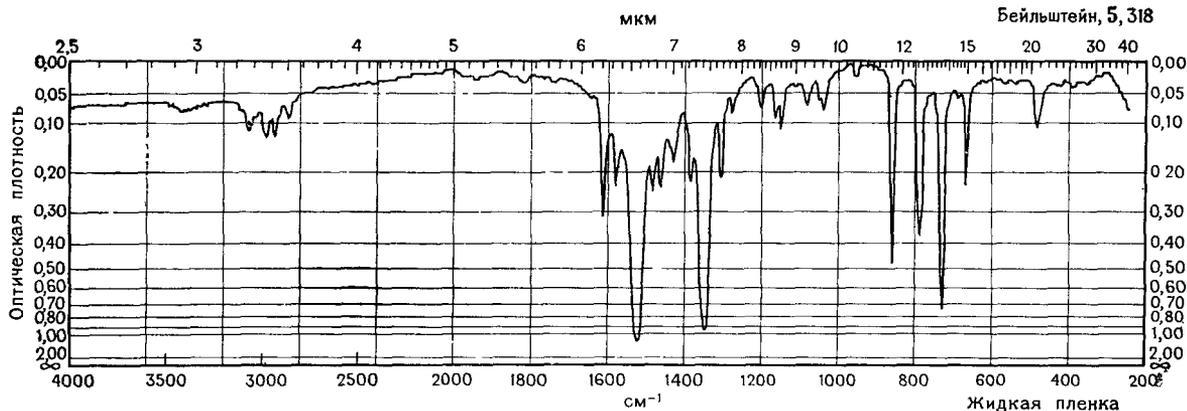


Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)

$\lambda_{\text{max}}^{\text{ЭтОН}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$
285	1,2

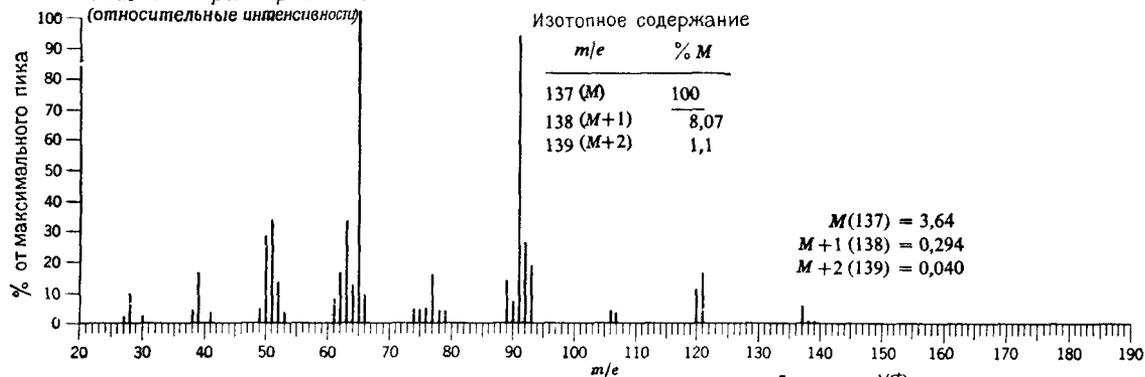
Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )





Масс-спектрометрические данные

(относительные интенсивности)



Изотопное содержание

$m/e$	% M
137 (M)	100
138 (M+1)	8,07
139 (M+2)	1,1

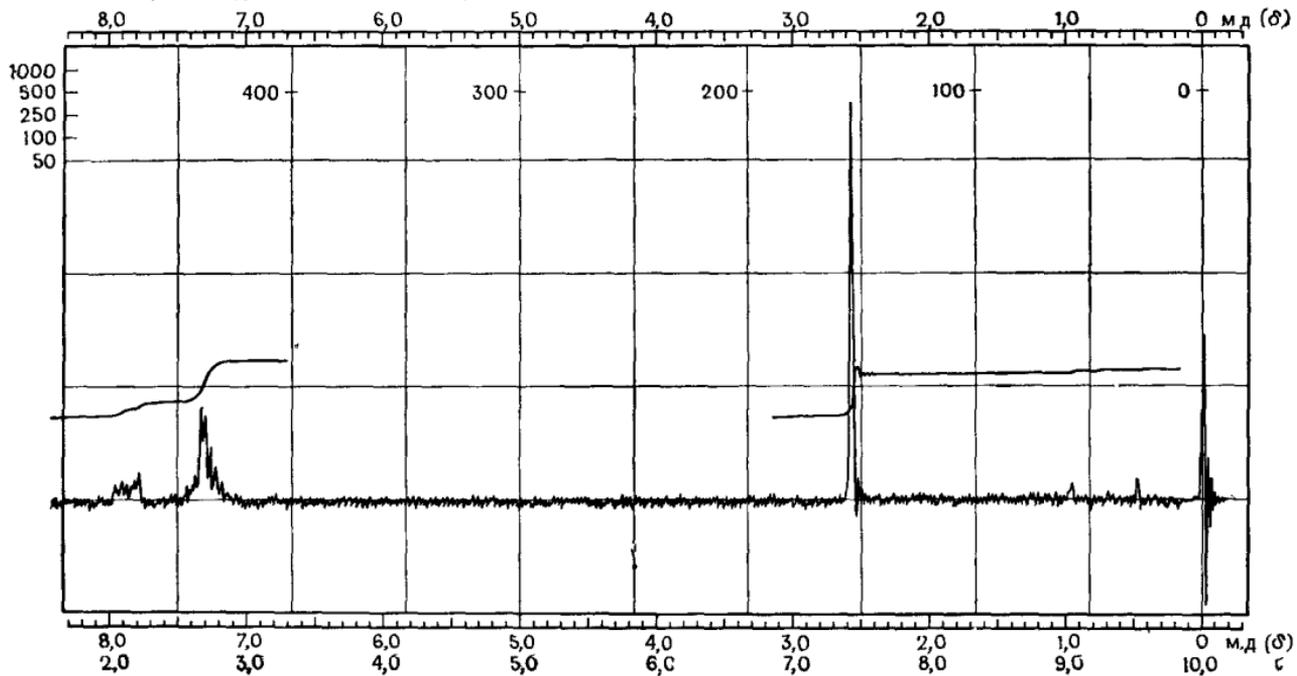
$M(137) = 3,64$   
 $M+1(138) = 0,294$   
 $M+2(139) = 0,040$

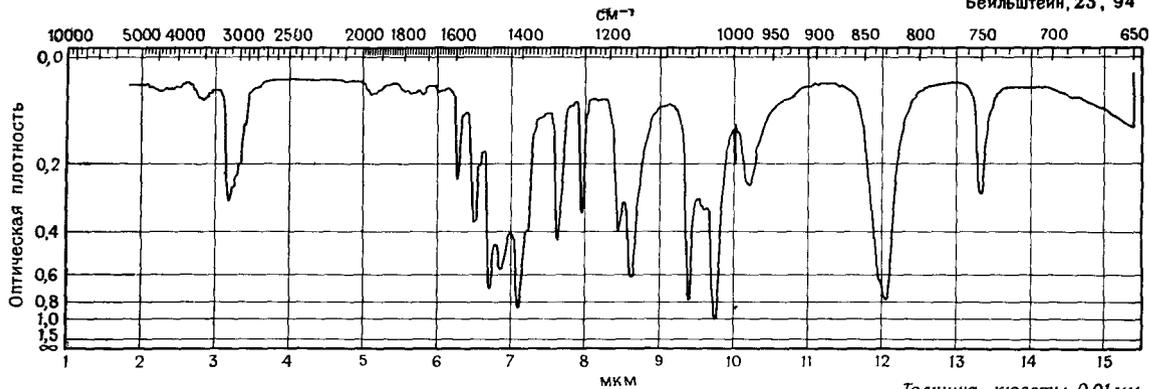
Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{max}}^{\text{Изооктан}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$
251	3,78
285 (s)	3,21
330	2,44

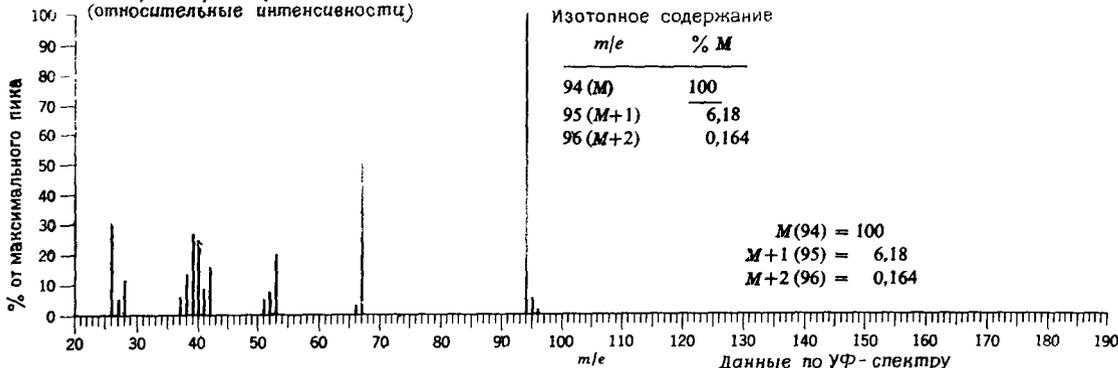
(s) = плечо

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ , 60 МГц)



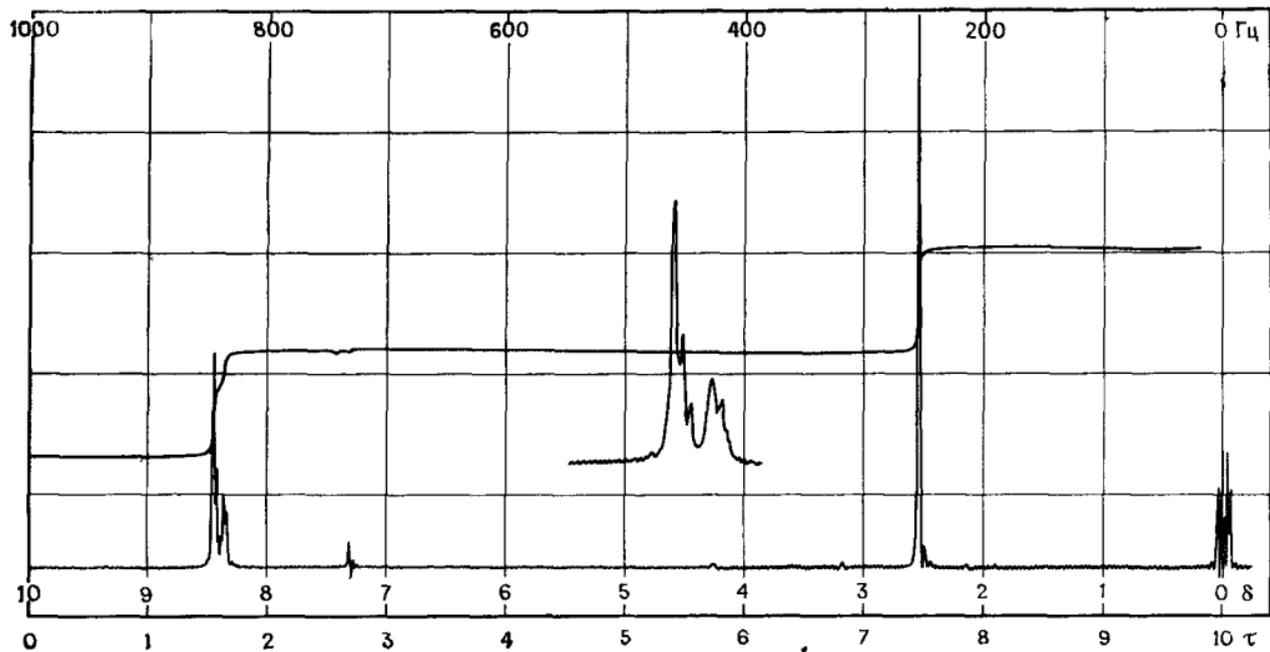


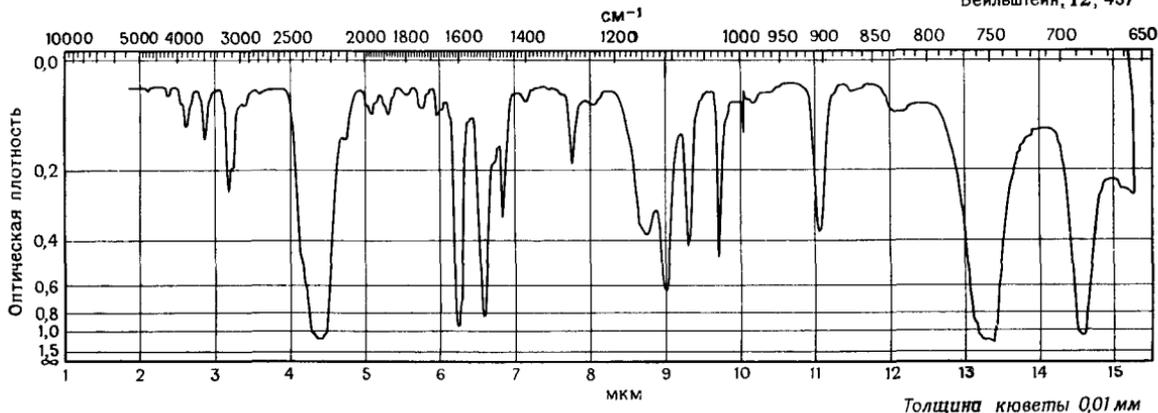
Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



$\lambda_{\text{max}}$	$\epsilon_{\text{max}}$	pH 1	10 200		
266	6 600			266	9 700
272,5	6 000				
305	900	273			

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ , 100 МГц)





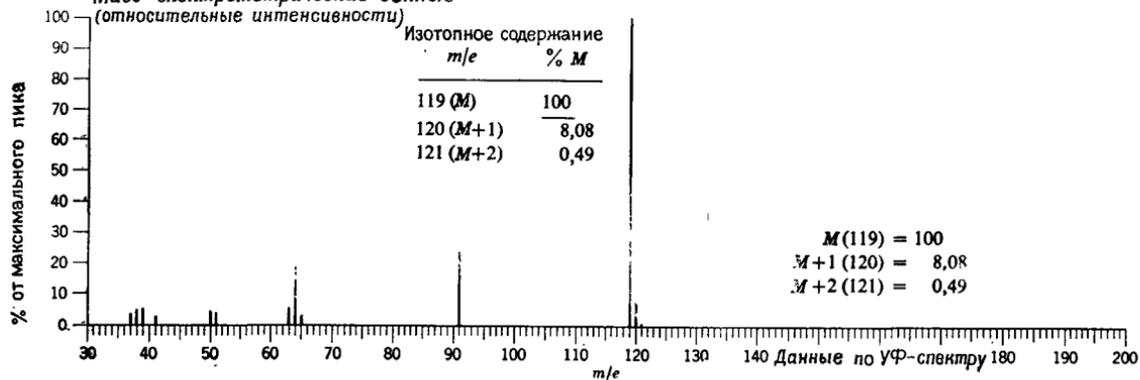
Толщина кюветы 0,01 мм

## Масс-спектрометрические данные

(относительные интенсивности)

Изотопное содержание

$m/e$	% M
119 (M)	100
120 (M+1)	8,08
121 (M+2)	0,49

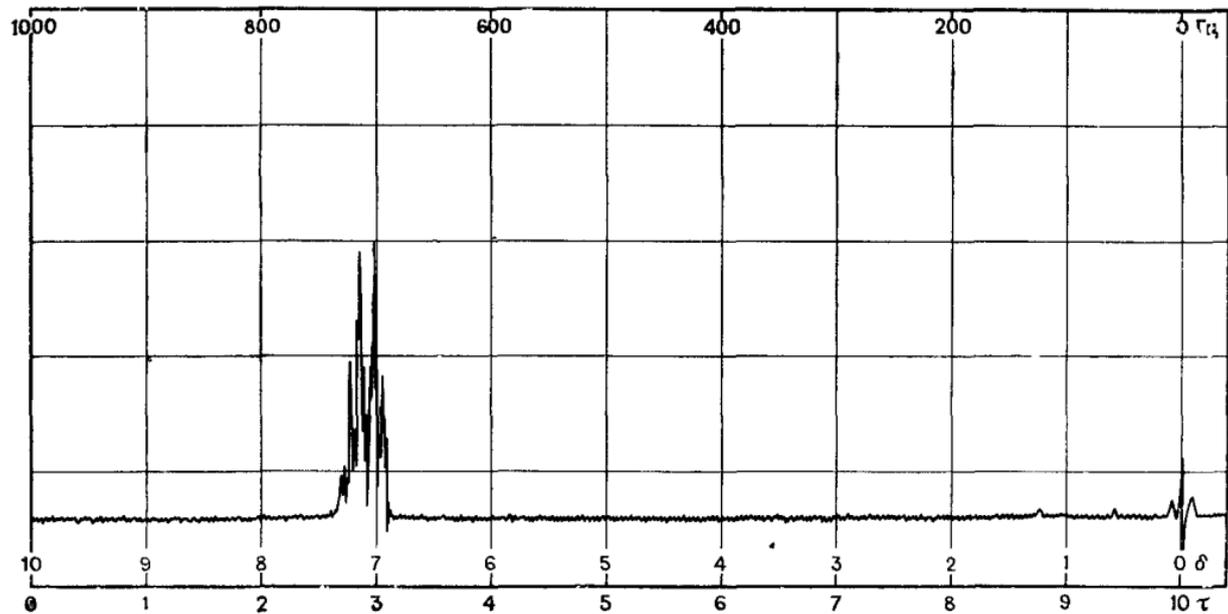


$M(119) = 100$   
 $M+1(120) = 8,08$   
 $M+2(121) = 0,49$

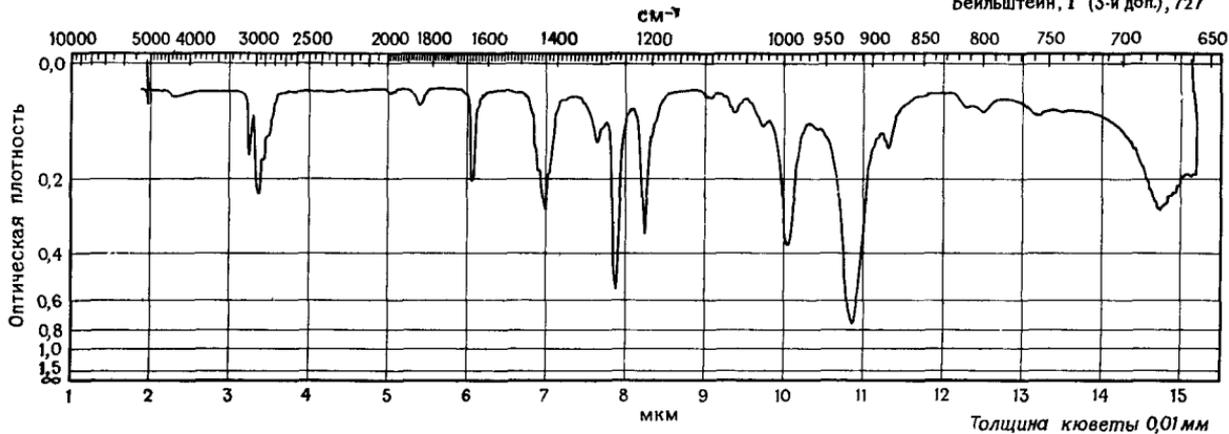
$\lambda_{\text{max}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$		
226	4,04		
256	2,59	270	2,76
263	2,66	277	2,67

Данные по УФ-спектру 180

Спектр ЯМР (растворитель  $CDCl_3$ , 100 МГц)



Бейльштейн, 1 (3-й доп.), 727



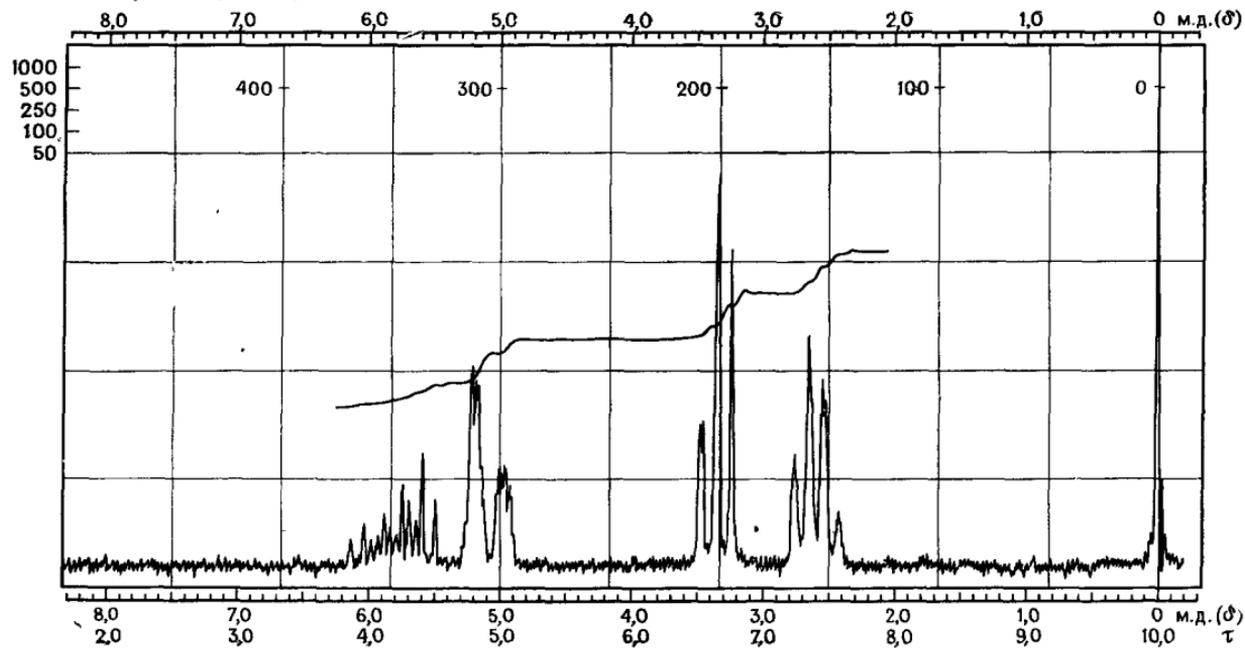
Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)

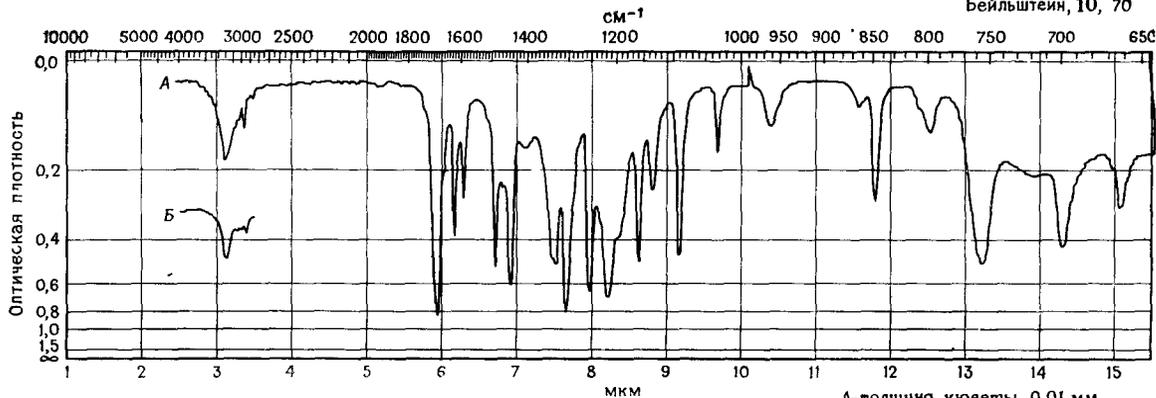


Данные по УФ-спектру

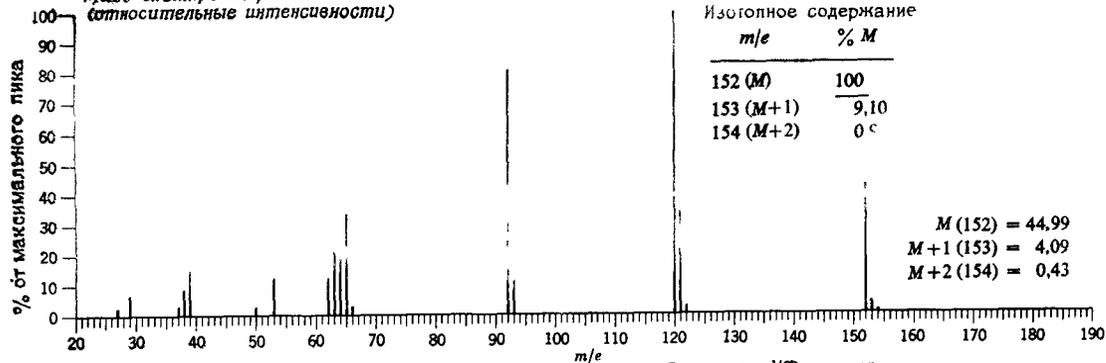
Выше 210 нм полос поглощения нет

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )





Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)



Изотопное содержание

m/e	% M
152 (M)	100
153 (M+1)	9,10
154 (M+2)	0,4

$$M(152) = 44,99$$

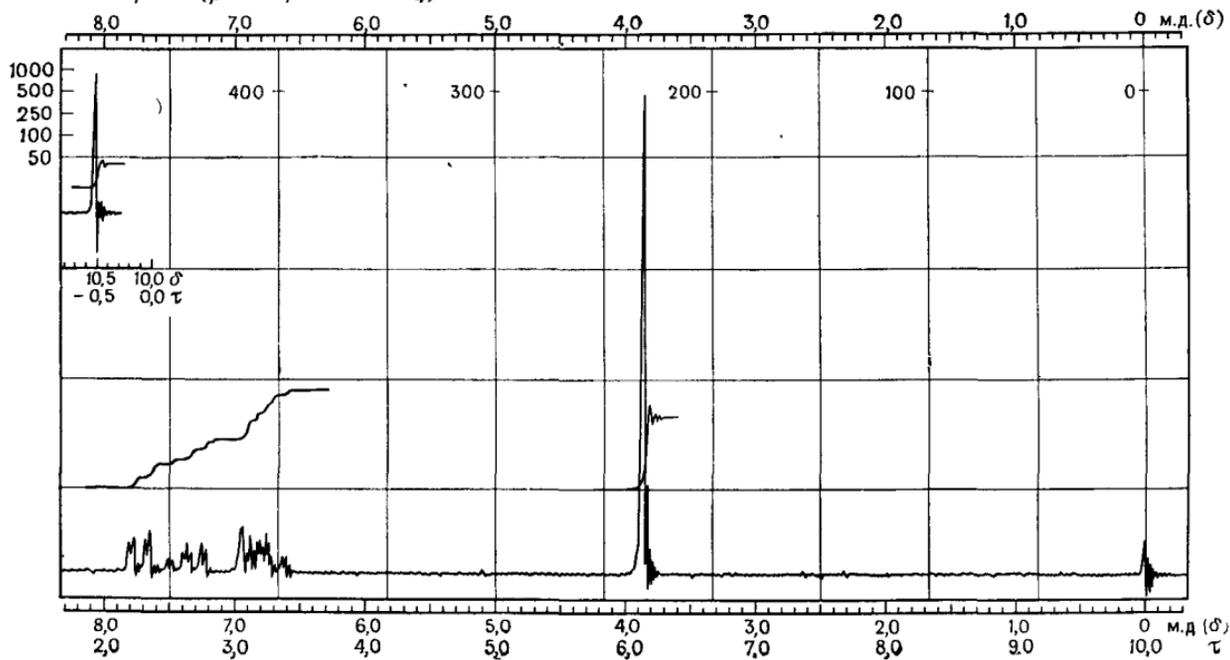
$$M+1(153) = 4,09$$

$$M+2(154) = 0,43$$

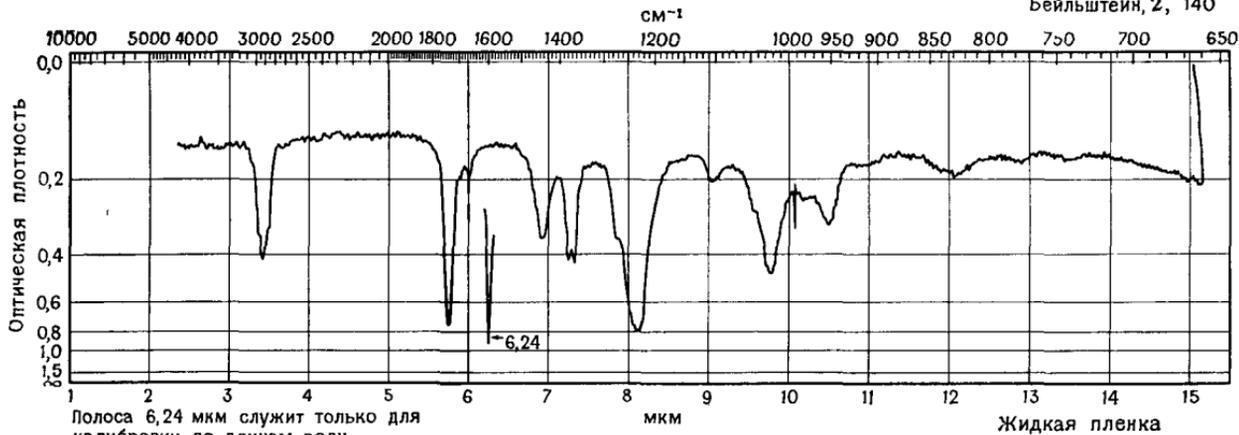
Данные по УФ-спектру

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$		$\lambda_{\text{max}}^{\text{H}_2\text{O}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$
pH 7	238	3,95	pH 13	247	3,87
	306	3,62		338	3,79

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )

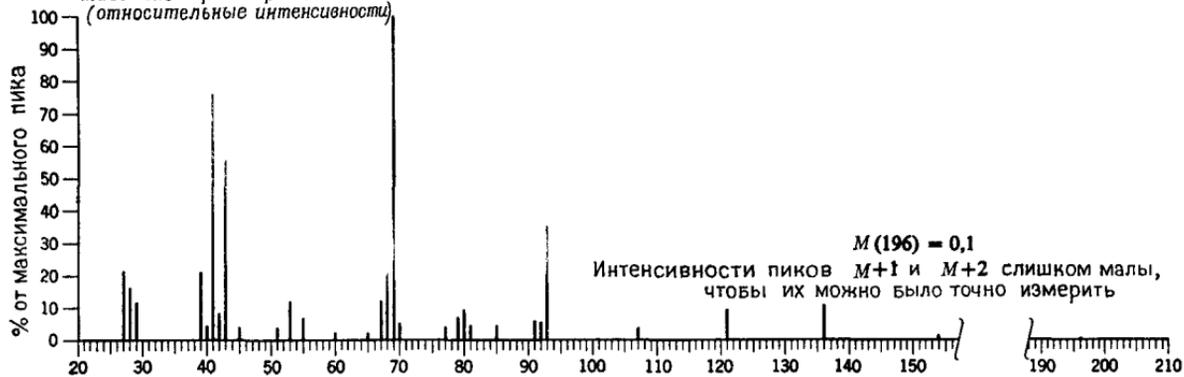


Бейльштейн, 2, 140



Полоса 6,24 мкм служит только для калибровки по длинам волн

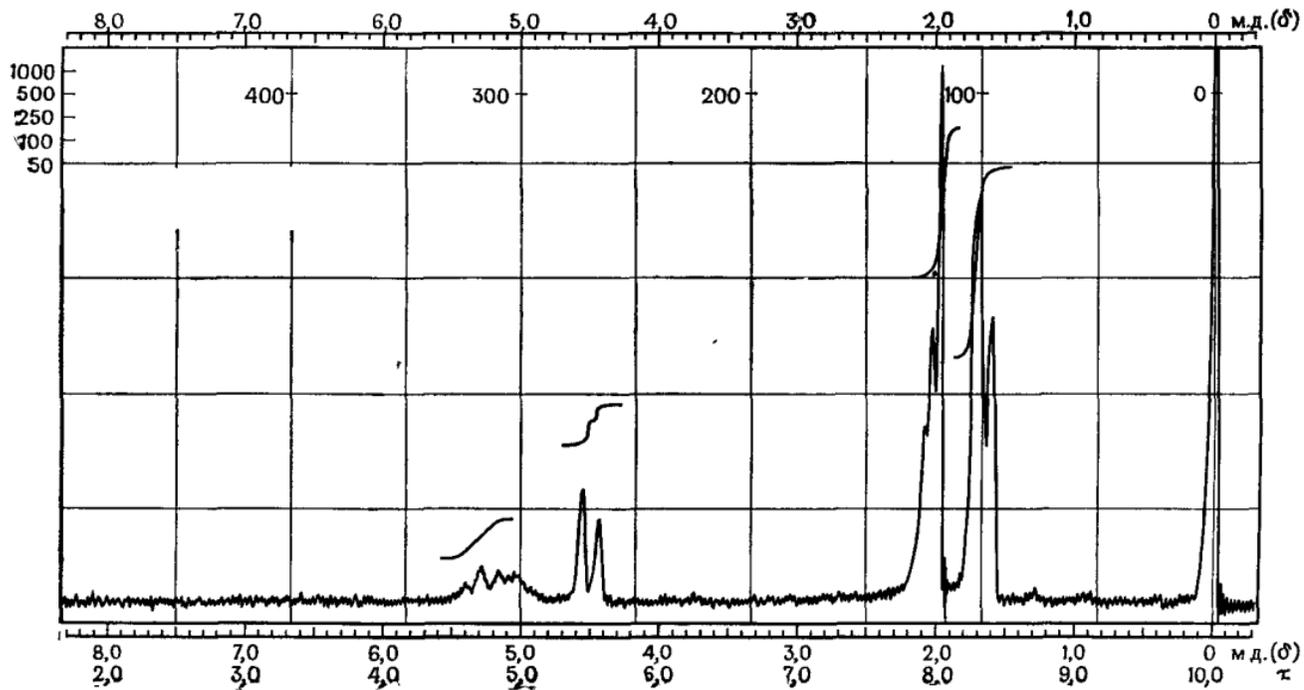
Масс-спектрометрические данные (относительные интенсивности)



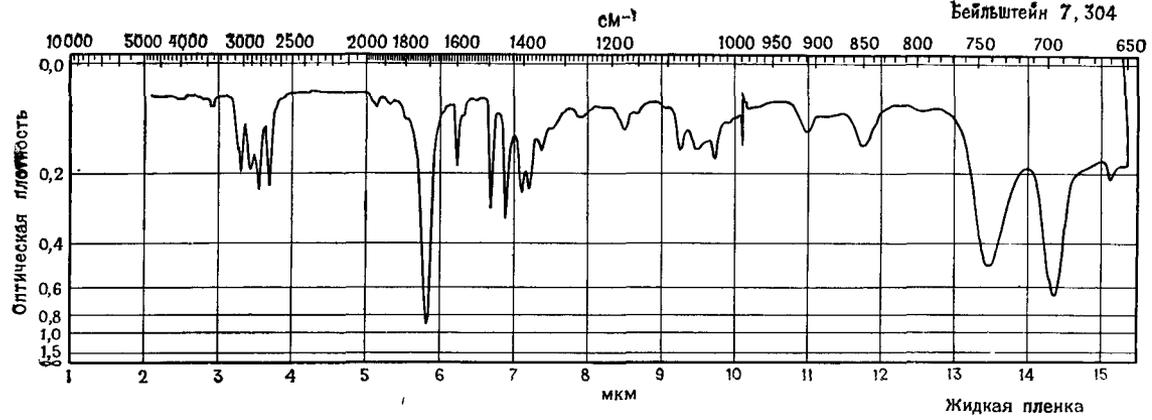
Данные по УФ-спектру

Выше 210 нм полос поглощения нет

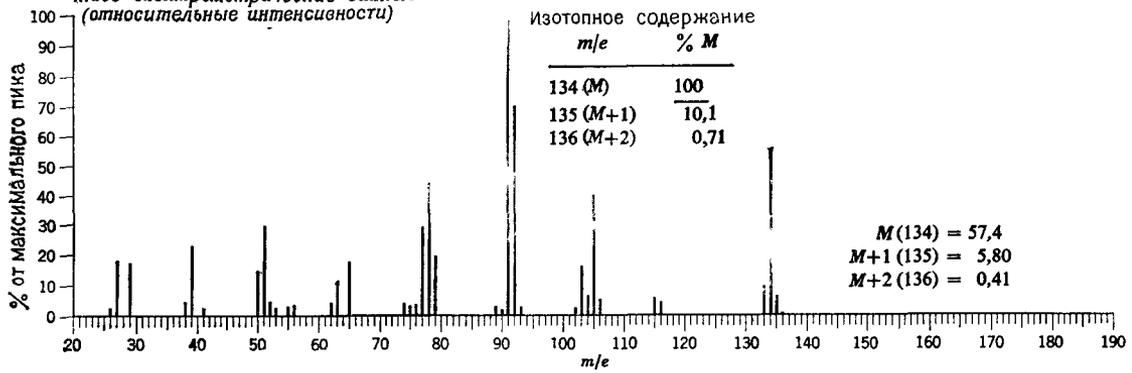
Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ , 60 МГц)



Бейльштейн 7, 304



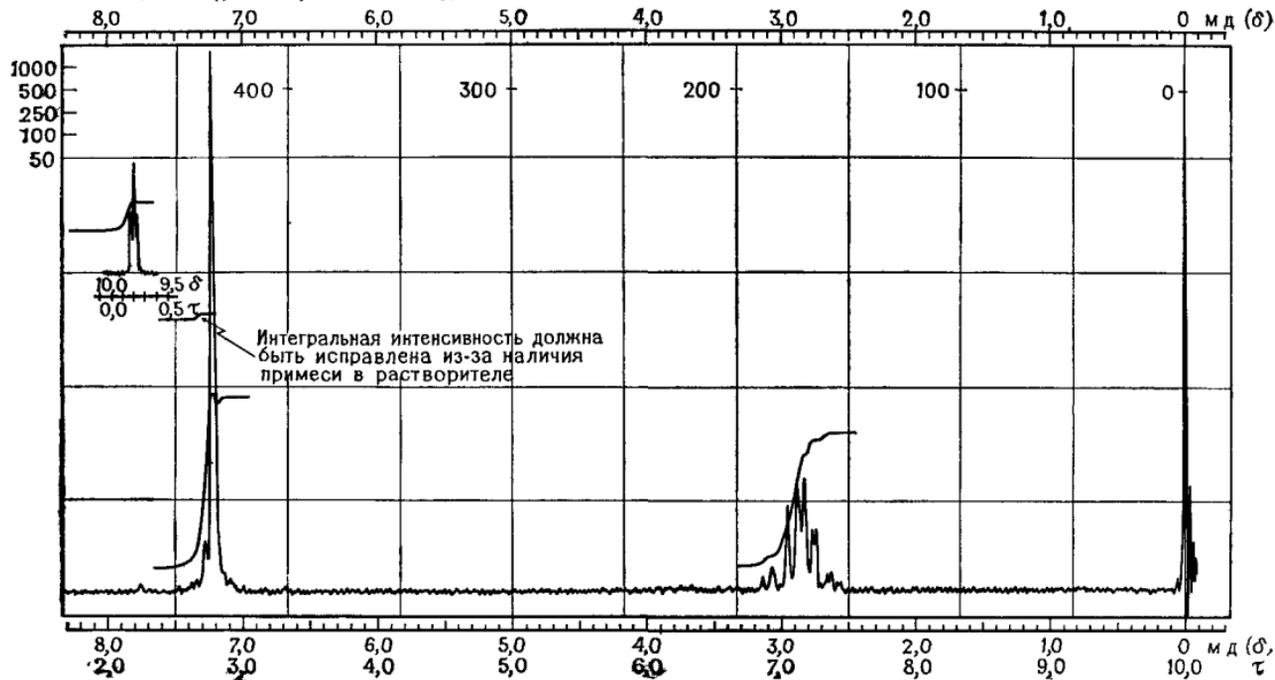
Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)

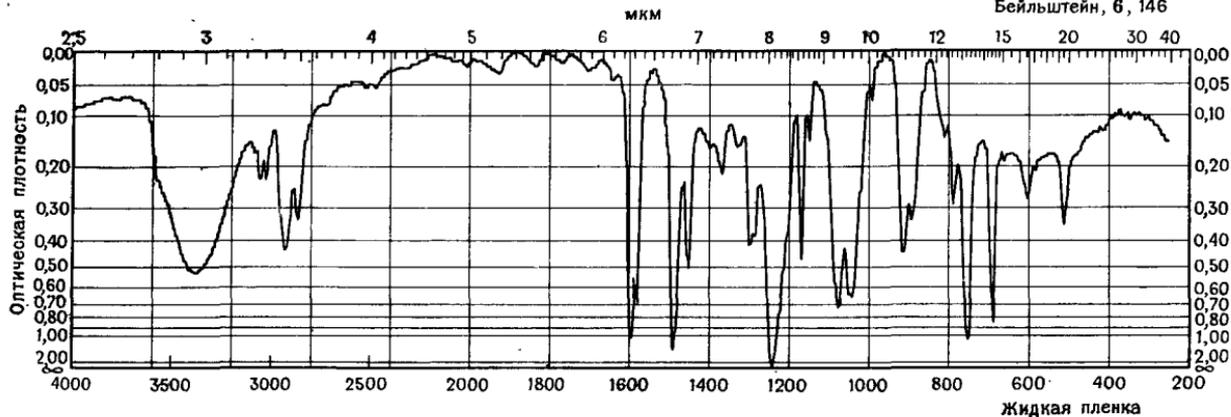
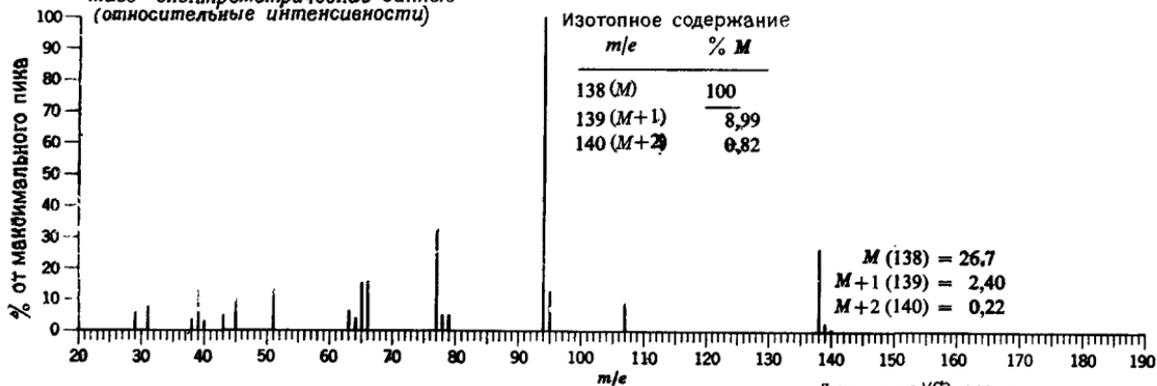


Данные по УФ-спектру		255	250	264	218
$\lambda_{п.д.г. макс}$	$\lg \epsilon_{max}$	259	2,47	268	2,25
		262	2,43	283	1,59
		249	2,31		
		253	2,50		

*n.д.г.* = растворитель не указан

Спектр ЯМР (растворитель  $CDCl_3$ )



Масс-спектрометрические данные  
(относительные интенсивности)

Изотопное содержание

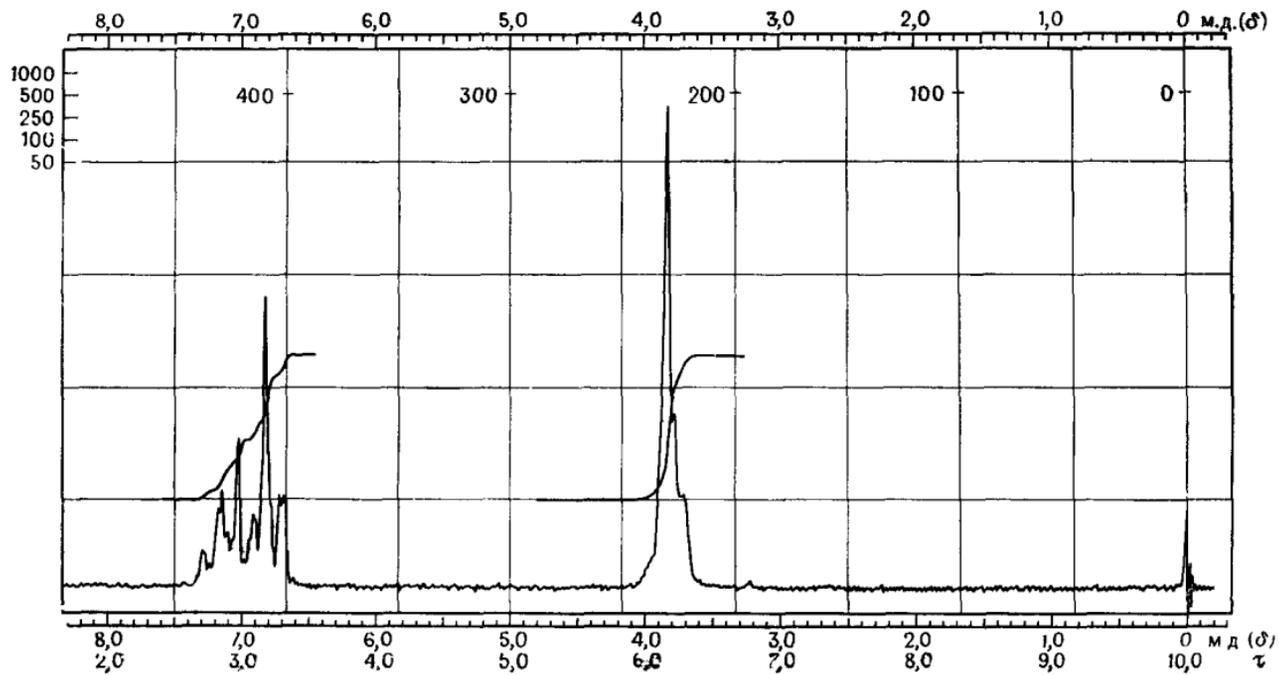
$m/e$	% M
138 (M)	100
139 (M+1)	8,99
140 (M+2)	0,82

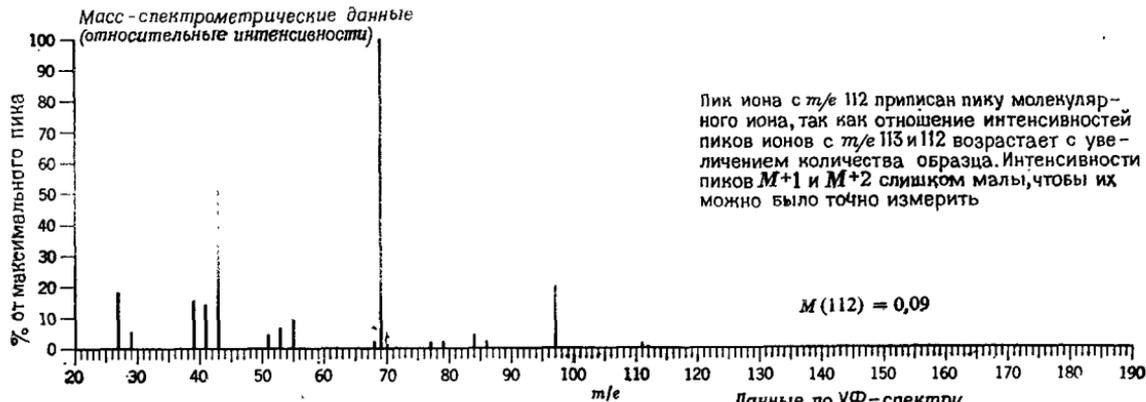
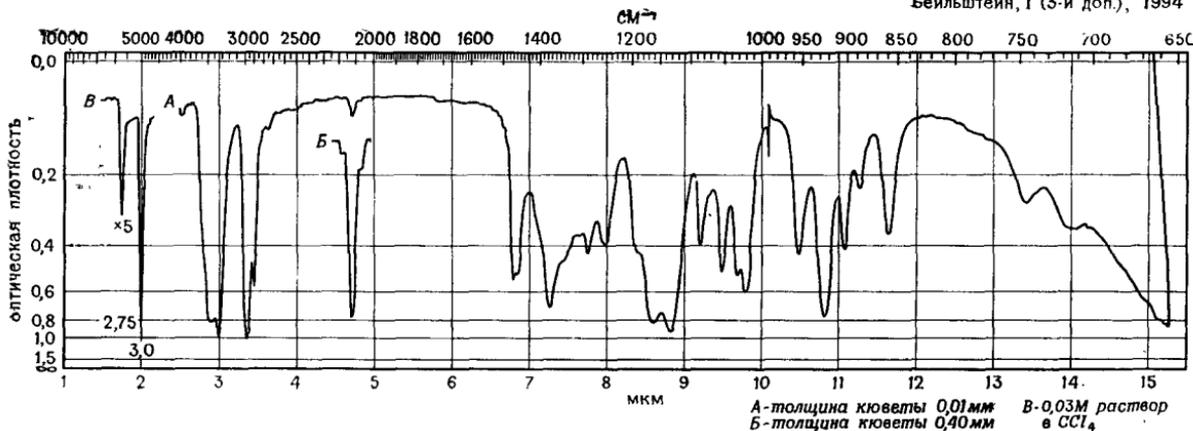
$M$  (138) = 26,7  
 $M+1$  (139) = 2,40  
 $M+2$  (140) = 0,22

Данные по УФ-спектру

$\lambda_{\text{max}}$	$\lg \epsilon_{\text{max}}$
219	3,96
253	3,22
260	3,36
267	3,35

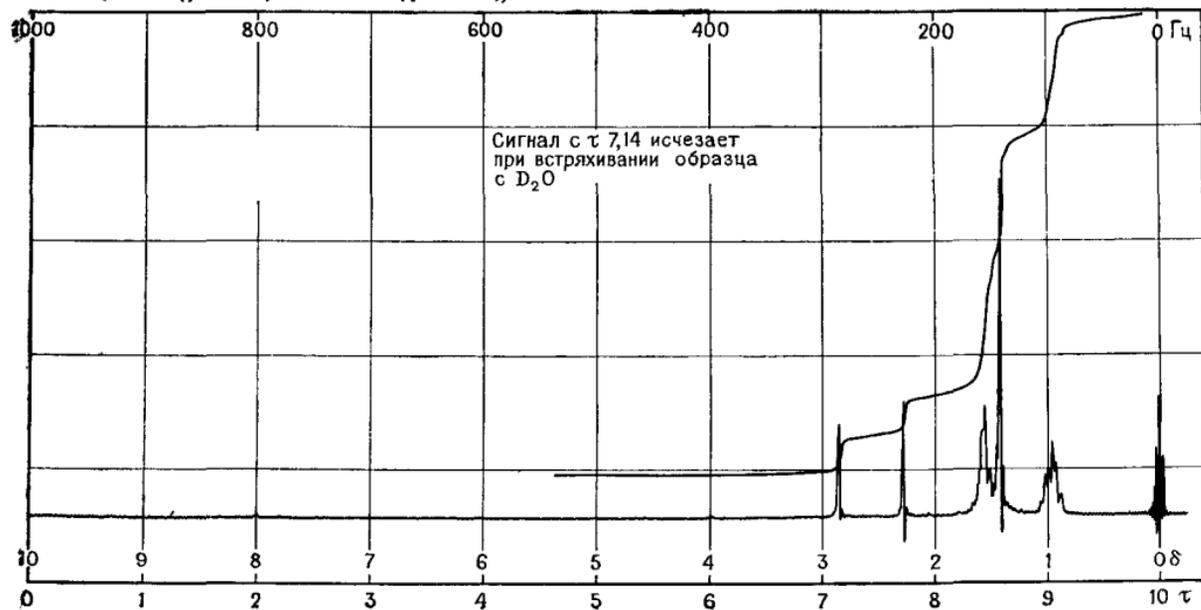
Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ )





Данные по УФ-спектру  
Прозрачно выше 200 нм

Спектр ЯМР (растворитель  $CCl_4$ , 100 МГц)



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Сокращения: МС — масс-спектр  
ИК — инфракрасный спектр  
ЯМР — спектр ядерного магнитного резонанса  
УФ — ультрафиолетовый спектр

- Азобензолы, ИК 203  
Азотины, УФ 439  
Азосоединения, ИК 203; ЯМР 310;  
УФ 439  
Азот-кислородные соединения, УФ 440  
Азотное правило 39  
Акридин, УФ 455  
Акрилонитрил, ЯМР 290  
Акролен, УФ 433  
 $\beta$ -Аланин, ЯМР 324  
Алканы, МС 49; ИК 150, УФ 422  
галогенпроизводные, МС 88; ИК 211  
разветвленные, ИК 154  
циклические, ИК 155  
Алкены, МС 51; ИК 155; УФ 425  
кумулированные, ИК 158  
несопряженные линейные, ИК 155  
сопряженные, ИК 157; УФ 426  
циклические, ИК 157  
Алкилбензолы, МС 51; УФ 442  
Алкены, ИК 159; УФ 429  
Аллены, ИК 158  
Аллильный распад 44  
Альдегиды, ИК 178; ЯМР 292; УФ 430  
алифатические, МС 65; УФ 430  
ароматические, МС 66  
 $\alpha, \beta$ -ненасыщенные, УФ 432  
сопряженные, УФ 433  
Амид I, II, ИК 194  
Амиды, МС 78; ИК 190; УФ 439  
алифатические, МС 78  
Аминокислоты, ИК 199  
соли, ИК 199  
 $\alpha$ -Аминоятарная кислота, ЯМР 334  
Амины, МС 75; ИК 196; ЯМР 310  
алифатические, МС 75  
ароматические, МС 77  
соли, ИК 198  
циклические, МС 77  
Аммония бензоат, ИК 184  
Аннзол, МС 60, ИК 170; УФ 443  
Анилин, нитропроизводные, УФ 443, 448  
Анилин-катион, УФ 443  
Аннулен [18], ЯМР 293  
Антрацен, УФ 450, 451, 455  
Асимметричный центр 333  
Ауксохром 414  
Апталы, МС 59  
Апетаальдегид, УФ 430  
Ацетамид, УФ 431  
Ацетилхлорид, УФ 431  
Ацетилциклогексен-1, УФ 436  
Ацетон, ИК 237; ЯМР 356; УФ 430, 431  
Ацетонитрил, УФ 421  
Ацетофенон, ИК 176; ЯМР 292, УФ 415, 445  
Батохромный сдвиг 414  
Бензальдегид, УФ 445  
Бензилацетат, МС, ИК, УФ, ЯМР 462  
Бензилгалогениды, МС 90  
Бензилмеркаптан, ИК 207  
Бензойная кислота, УФ 445  
Бензол, ИК 224; ЯМР 359; УФ 442, 443, 445, 450, 451, 455  
замещенные, ИК 163; УФ 442, 443, 445, 448  
Бензофенон, УФ 445  
*n*-Бензохинон, УФ 437  
Боковые полосы вращения 286  
1-Бром-1,2-дихлорэтан 321  
Бромистый метилен, ИК 219

- Бромистый *n*-пропил, УФ 423  
 Бромпроизводные алифатические, МС 89  
 Бромформ, ИК 219  
 Бутадиен-1,3, УФ 425, 426  
 Бутанон-2, ИК 238  
*n*-Бутилднитрит, УФ 440  
 Бутиролактон, МС 74
- Вазелиновое масло, ИК 219, 222  
 Вакуумная смазка, ЯМР 358  
 $\gamma$ -Валеролактон, МС 74, МС, ИК, УФ, ЯМР 500
- Взаимодействие  
 виртуальное 330  
 вицинальное и геминальное 336  
 дальнейшее 339  
 колебаний 132  
 протонов с другими ядрами 314  
 протон-протонное 339  
 спин-спиновое  
 константы 404  
 подавление 339  
 простое 295  
 сложное 317
- Взвеси (см Иммерсионные среды)  
 Вигли, ЯМР 285, 287  
 Виртуальное взаимодействие, ЯМР 330  
 Вола, УФ 421, 433, 454  
 Водородные связи, ИК 133  
 внутримолекулярные, ИК 135, 167, 177  
 межмолекулярные, ИК 135, 164, 180, 193
- Волновое число 17, 127, 272, 410  
 Время релаксации, ЯМР 282  
*Вудварда* правила 427
- Галогенпроизводные, ЯМР 313  
 алифатические, МС 86; ИК 211  
 ароматические, МС 90  
*n*-Гексадекан, МС 50  
 Гексадин-2,4, УФ 429  
 Гексаметилацетон, УФ 430  
 Гексаметилбензол, УФ 442  
 Гексан, ИК 221; УФ 421  
 Гексантиол-1, УФ 423  
 Гексатриен-1,3,5, УФ 426  
 Гексахлорбутадиен, ИК 219  
 Гексин-1, ИК 159  
 Гептаналь, МС, ИК, УФ, ЯМР 332, 498  
 Гептановая кислота, ИК 181  
*трис*-1,1,1,2,2,3,3-Гептафтор-7,7-диметил-3,5-октандионатоев-ропий 344
- Гетероаннулярная структура 427  
 Гетероароматические соединения, МС 90; ИК 212; УФ 422, 451  
 Гетероциклические ароматические соединения, УФ 451  
 пятичленные циклы, УФ 451  
 шестичленные циклы, УФ 452  
 Гиперхромный эффект 414  
 Гипохромный эффект 414  
 Гипсохромный сдвиг 414  
 Гиромагнитное отношение 279  
 Гомоаннулярная структура 427  
 Гуанидины, ИК 203
- Дезэкранирование 293  
 Декатетраин-2,4,6,8, УФ 429  
 Дейтерирование, ИК 131  
 Децен-1, ИК 156  
 Диамагнитное экранирование 288, 291  
 Ди-*n*-амилсульфид, МС 85  
 1,3-Дибром-1,3-дифенилпропан, изомеры 319  
 Ди-*n*-бутилдисульфид, УФ 423  
 Ди-*n*-бутилсульфид, УФ 423  
 Дивинил- $\beta$ , $\beta$ '-тиодипропионат, МС, ИК, УФ, ЯМР 490  
 Дигидропиран, МС, ИК, УФ, ЯМР 508  
 Диеноны, УФ 435  
 Диены, УФ 428  
 Диизоамилдисульфид, МС, ИК, УФ, ЯМР 470  
 Дизобутилкетон, УФ 430  
 1,2: 5,6-Ди-О-изопропилиден- $\alpha$  D-глюкофураноза, ЯМР 349  
 $\alpha$ -Дикетоны, ИК 177; УФ 431  
 $\beta$ -Дикетоны, ИК 175; УФ 432  
 2-Диметиламиноэтилacetат, ЯМР 324; МС, ИК, УФ, ЯМР 518  
 2,3-Диметилбутадиен-1,3, УФ 426  
 2,2'-Диметилдифенил, УФ 448  
 2,4-Диметилпентан, ИК 153  
 2,2-Диметил-2-силапентан-5-сульфо-кислоты натриевая соль, ЯМР 288  
 Диметилсульфоксид, ИК 246  
 -*d*, ЯМР 364  
 N,N-Диметилформамид, ИК 248; ЯМР 363  
 3,4-Диметокси-10-оксооктагидрофенантрен, УФ 447  
*n*-Диоксан, ИК 243; ЯМР 365; УФ 421  
 Диосфенол, УФ 437  
 Дисперсия оптического вращения 456  
 Дисульфиды, МС 86; ИК 206  
 алифатические, МС 86

- Дифенил, УФ 445, 448  
 Дифенилметан, УФ 448  
 Дифениловый эфир, УФ 443  
 Дифенилполиены, УФ 449  
 Дифенилсульфоксид, МС, ИК, ЯМР, УФ 445, 504  
 Дифторуксусная кислота, ЯМР 362  
*о*-Дихлорбензол, ЯМР 329  
 1,3-Дихлорпропан, ЯМР 325  
 1,2-Дихлорциклопропан, симметрия 319  
 1,2-Дихлорэтан, ИК 231  
 Длина волны 16, 127, 272, 410  
 Додекан, ИК 151
- Енол цикlopentадииона-1,2, УФ 437  
 Енолы, ИК, 177; ЯМР 309; УФ 432  
 Еноны, УФ 432, 435
- Закон Бера (Бугера — Ламберта — Бера) 18, 413**  
 Гаука 131
- Изомасляная кислота, амид, ИК 192  
 Изомасляный альдегид, УФ 430  
 Изонитрилы, ИК 203  
 Изооктан, УФ 421, 433  
 Изотиоцианаты, ИК 203  
 Изотопные соотношения, таблицы, 96  
 Изотопы, массы 33  
 Изохинолин, УФ 455  
 Изоцианаты, ИК 203  
 Изоцианиды, ИК 203  
 Изозвенол, МС, ИК, УФ, ЯМР 486  
 Имины, УФ 439  
 Иминокarbonаты, ИК 203  
 Иммерсионные среды 219  
 Инден, ИК 228  
 Иодистый метил, УФ 423  
 Иодпроизводные, МС 89  
 Ион квазимолекулярный 40  
   метастабильный 32  
   молекулярный 30, 38  
   осколочный 31  
   отрицательный 124  
   фрагментный 121  
   характеристический 48  
 Ион-радикал 30
- $\epsilon$ -Капролактam, МС, ИК, УФ, ЯМР 528**  
 Капроновая кислота, МС 67  
 Карбоксилат-анион, ИК 183  
 Карбонильная группа, ИК 175; УФ 429
- 3-Карбэтоксиг-4-метил-5-хлор-8-окситетралон, УФ 447  
 $\alpha$ -Кетоальдегиды, УФ 431  
 Кетоны, ИК 172  
   алифатические, МС 61; УФ 430  
   ароматические, МС 64  
    $\alpha,\beta$ -ненасыщенные, УФ 432  
   сопряженные, УФ 433  
   циклические, МС 63; УФ 432  
 Кислоты, карбоновые, МС 66; ИК 180; ЯМР 309; УФ 438  
   алифатические, МС 66  
   ангидриды, ИК 190  
   ароматические, МС 68  
   галогенангидриды, ИК 188  
    $\alpha,\beta$ -ненасыщенные, УФ 439  
 Колебания, формы 128  
   частота 17, 127  
 Константа спин-спинового взаимодействия 295  
   экранирования 397  
 Корреляция Карплуса 337  
 Коэффициент погашения 17, 414  
   молярный 18  
 Кремнийорганические соединения, ИК 211  
 Кротоновый альдегид, УФ 433  
*м*-Ксилол, ИК 226; УФ 442  
*о*-Ксилол, ИК 161  
 Кумол, ЯМР 303
- Лактамы, ИК 195; УФ 439  
 Лактоны, МС 74; ИК 185; УФ 438  
 $\gamma$ -Лактоны, ИК 187  
 $\delta$ -Лактоны, ИК 187  
 Левулиновая кислота, МС, ИК, ЯМР, УФ 494  
 Лейцин, ИК 200
- Масс-спектр 30  
 Масс-спектрометрия 20  
   аппаратура 21  
   методика ввода пробы 23  
 Магнитная эквивалентность 318, 322  
 Магнитный диполь 278  
   момент 279  
 Межядерный двойной резонанс 343  
 Мезитила окись (см. Окись мезитила)  
 Мезитилен, ИК 162  
 Меркаптаны, МС 82, ИК 206  
   алифатические, МС 82  
 Меркаптоэтанол, МС ИК, УФ, ЯМР 482  
 Метилвинилкетон, УФ 433

- Метилизопропенилкетон, УФ 433  
 Метилкаприлат, МС 70  
 2-Метил-6-метиленоктен-7-ол-4, ЯМР 334  
 2-Метил-2-нитропропан, УФ 440  
 5-Метилпентадекан, МС 50  
 N-Метилпиперидин, УФ 423  
 2-Метилпиридин, УФ 454  
 Метил-2,3,4-три-O-бензоил-β-L-ли-  
 ксопиранозид, ЯМР 341  
 Метилэтилкетон, ЯМР 374; УФ 430  
 6-Метокситетралон, УФ 446  
*n*-Метокситолуол, УФ 449  
 Микроэффузиометрия 40  
 Миллионная доля 289  
 Молекулярная формула, определение 32, 41  
 Момент перехода 412
- Нарушенное полное внутреннее от-  
 ражение** 145  
 Нафталин, УФ 450, 451, 455  
 Нафтацен, УФ 450  
 Нитрамыны, ИК 203  
 Нитраты, МС 81; ИК 203, 205; УФ 440  
     алифатические, МС 81  
 Нитрилы, МС 79; ИК 210; УФ 439  
     алифатические, МС 79  
 Нитриты  
     алифатические, МС 81; ИК 205  
 Нитробензол, ИК 204; УФ 445  
 Нитрозобутан, УФ 440  
 Нитрозосоединения, ИК 205; УФ 440  
 Нитрометан, УФ 440  
 4-Нитро-4'-метоксибифенилметан, УФ 449  
 1-Нитропропан, ЯМР 331  
 1-Нитропропен-1, УФ 440  
 Нитросоединения, МС 80; ИК 203; УФ 440  
     алифатические, МС 80  
     ароматические, МС 80  
*n*-Нитротолуол, УФ 449  
 Нонилловый альдегид, МС 66  
 экзо-Норборнилхлорид, ЯМР 333  
 Нуйол (см. Вазелиновое масло)  
 Ньюменовские проекции 321
- Обменные процессы** 305  
 Окись дибутилдифторметилфосфина, МС, ИК, УФ, ЯМР 532  
 Окись мезитила, УФ 409, 433  
 Оксимы, ИК 203; УФ 439  
 Октатрин-2,4,6, УФ 429
- Октиламин, ИК 197  
 Октилнитрат, УФ 440  
 Олефины (см. Алкены)  
 Операции симметрии 318  
 Оптическая плотность 17, 127, 413  
 Орбитали 410, 415
- Паскаля* треугольник 300  
 Пасты (см. Иммерсионные среды)  
 Пентадиен-1,3, УФ 445  
 Пентанол-2, ИК 165  
 Пентанола, МС 55  
 Пентанон-2, ИК 174  
 Пентацен, УФ 450  
 Перегруппировки 46  
     беспорядочные 49  
     Мак-Лафферти 46, 62, 65, 69, 71, 73, 78, 79  
 Перекиси, ИК 169  
 Пик максимальный 31  
     молекулярный, выявление 38  
 Пиразин, УФ 455  
 Пиразол, УФ 452  
 Придазин, УФ 455  
 Пиридин, ИК 214; УФ 452  
     -d<sub>5</sub>, ЯМР 376  
     производные, УФ 454  
 Пиримидин, УФ 455  
 Пирокатехин, УФ 443  
 Пирокатехин-анион, УФ 443  
 Пиррол, УФ 452  
     производные, УФ 453  
 Показатель водородной ненасыщенности 41  
 Полиины, УФ 429  
 Полистирол, ИК 148, 149, 227  
 Поперечная релаксация (см. Спип-спиновая релаксация)  
 Пропионовый альдегид, УФ 430  
 ангидрид, ИК 191  
 Пропускание 17, 127, 413  
 Протонный магнитный резонанс 277  
 Протоны  
     гидроксильные 307  
     олефиновые 401  
     связанные с азотом 310  
     с галогенами 313  
     с другими ядрами 314  
     с кислородом 304  
     с серой 313  
     экваториальные 293
- Разрешающая способность, МС** 21  
 Распад аллильный 44  
 ретродиеновый 45

- Растворители, прозрачность, ИК 142, 219; ЯМР 284, 354, 355; УФ 421
- Резонанс Ферми 135, 180, 190
- Релаксация спинов ядер 282
- Ретродиеновый распад 45
- Сахар бензоилированный, ЯМР 286
- Сверхсопряжение 425, 443
- Сероуглерод, ИК 219, 245
- Серусодержащие соединения, МС 82; ИК 206, УФ 440
- Силиконовая смазка, ИК 247
- Силиконовое масло, ЯМР 357
- Силовая постоянная 131
- Сопряженные системы, ИК 157; УФ 426
- Спектрометрия 16  
ИК 125  
аппаратура 137  
интерпретация спектров 145  
методика подготовки образцов 140  
растворители 141, 219  
теория 126
- Масс (см. Масс-спектрометрия)  
оптическая, обозначения и терминология 16, ИК 125
- УФ 408  
аппаратура 418  
методика подготовки образцов 420  
растворители 421  
расчет спектров 427  
теория 410  
терминология 16, 412  
характеристические полосы 422
- ЯМР 277  
аппаратура 283  
методика подготовки образцов 283  
на ядрах  $^{13}\text{C}$  350  
первого порядка 299  
псевдопростые спектры 330  
растворители 284, 354, 355  
теория 277  
шкала 289
- Спектроскопия (см. Спектрометрия)
- Спектры псевдопростые, ЯМР 330
- Спектр электромагнитный 411
- Спиновая система 317
- Спиновые системы 322  
 $ABC$  326  
 $ABX$  326, 493, 523  
 $AMX$  326, 476, 493  
 $A_2X_2$  323  
 $A_2M_2X$  485  
 $A_3BV'XX'$  516
- $A_2BC_2D_2$  332  
 $A_3MM'XX'$  330  
 $AA'BB'$  324, 330, 480, 517  
 $AA'BB'CC'DD'EE'MX$  531  
 $AA'BB'X$  322, 526  
 $AA'MM'X$  485  
 $AA'XX'$  323, 324, 330, 522  
 $XX'AA'XX'$  325
- Спин-решеточная релаксация 282
- Спин-спиновая (поперечная) релаксация 282
- Спин-тиклинг 342, 343
- Спирт бензиловый, МС 65; ИК 165  
*n*-гептиловый, ЯМР 345  
изобутиловый, ЯМР 306  
изопропиловый, ЯМР 306, 370  
метиловый, ИК 235; ЯМР 372, 373; УФ 421, 423  
этиловый, ИК 236; ЯМР 306, 367; УФ 421
- Спирты, МС 53; ИК 164, 169; ЯМР 304  
бензиловые, МС 56  
циклические, МС 55
- Степень ненасыщенности 41
- Стильбен, УФ 445, 449
- Стирол, УФ 445
- Сульфаты, ИК 209
- Сульфиды, МС 83; ИК 206  
алифатические, МС 83
- Сульфокислоты, ИК 209
- Сульфоксиды, ИК 208; УФ 441
- Сульфонамиды, ИК 209
- Сульфонаты, ИК 209
- Сульфонилхлориды, ИК 209
- Сульфоны, ИК 209; УФ 440
- 3,4-Тетрагидропиридин, ЯМР 342
- трис*-2,2,6,6-Тетраметил-3,5-гептан-4,6-дионатоевропий 344
- Тетраметилсилан, ЯМР 288
- Тетрахлорэтилен, ИК 219, 233
- Тиазолы, ИК 203
- Тиоацетамид, УФ 441
- Тиобензофенон, УФ 441
- $\beta,\beta$ -Тиодипропионитрил, МС, ИК, УФ, ЯМР 514
- Тиокарбонильные соединения, ИК 206; УФ 441
- Тиомочевина, УФ 441
- Тиофенол, УФ 443
- Тиофен, УФ 452, производные, УФ 453
- Тиоцианаты, ИК 203
- o*-Толунитрил, ИК 202
- Толуол, МС 24, 26; ИК 225; ЯМР 377; УФ 442

- n*-Толуолсульфокислота, этиловый  
эфир, ИК 210
- Триметиламин, УФ 423
- Триметилбензол, УФ 442
- 3-(Триметилсилил)пропансульфо-  
кислоты натриевая соль, ЯМР  
378
- Триметилфосфат, УФ 421
- Трихлорэтилен, ИК 232
- Тропилий-катион, МС 52
- Углеводороды  
алифатические (см. Алканы)  
алкилароматические, МС 51; ИК  
160  
ароматические, ИК 160; УФ 451  
моноядерные, ИК 160  
полиядерные, ИК 163  
олефиновые (см. Алкены и алки-  
ны)
- Уксусная кислота, УФ 431
- Уксусный ангидрид, УФ 431
- Фенантрен, УФ 450
- Фенилацетат, ИК 186
- Фенилацетилен, УФ 445
- 1-Фенилбутадиев-1,3, УФ 445
- Фенилметилсульфон, УФ 445
- 2-Фенилпропионовый альдегид, ИК  
179
- Фенилцианид, УФ 445
- Феноксизтанол, ЯМР 324
- Фенол, ИК 166; ЯМР 308; УФ 443  
нитропроизводные, УФ 448
- Фенолы, МС 57; ИК 164; ЯМР 307
- Фенолят-анион, УФ 443
- Ферромагнитные примеси 286
- Флуоролуб, ИК 219, 234
- Формы колебаний 128
- Фосфорорганические соединения, ИК  
212
- Фрагментация 43
- Фрагменты элиминируемые 124
- Фторпроизводные, алифатические,  
МС 89; ИК 211
- Фуран, УФ 152  
производные, УФ 453
- Фурье-преобразование 284
- Характеристические полосы, частоты,  
ИК 146, 150, 249, 257, 269; УФ  
422
- Химическая эквивалентность 317
- Химический сдвиг, ЯМР 287, 294, 344,  
380, 388, 397  
влияние заместителей, ЯМР 388  
— водородной связи, ЯМР 400  
олефиновых протонов, ЯМР 401
- Хинолин, УФ 455
- Хиноны, ИК 177
- Хлорбензол, УФ 443
- 4-Хлориндол, МС, ИК, УФ, ЯМР 524
- Хлористый бензоил, ИК 189
- Хлористый метил, УФ 423
- Хлористый метилен, ИК 219
- Хлористый этил, ЯМР 302
- $\alpha$ -Хлоркетоны, ИК 177
- n*-Хлорнитробензол, ЯМР 329
- Хлороформ, ИК 219, 229; ЯМР 285,  
360; УФ 421, 433  
дейтерированный, ЯМР 284
- Хлорпроизводные алифатические, МС  
88; ИК 211
- n*-Хлорстирол, ЯМР 327
- 2-Хлорэтанол, ЯМР 324
- Холестадиен-2,4, УФ 428  
-3,5, УФ 428  
-1,4-он-3, УФ 436
- Холестаен-4-он-3, УФ 409
- Хромофор 414, 423  
ацетиленовый 429  
бензольный 441  
карбонильный 429  
этиленовый 425
- Хромофоры, табл. УФ 424
- Частота колебаний 17, 127
- Четыреххлористый углерод, МС 88;  
ИК 219, 230
- Шифт-реагенты 344
- Шиффовы основания, ИК 203
- Циклические углеводороды, МС 19;  
ИК 155  
амины, МС 77  
кетоны, МС 63  
олефины, МС 51; ИК 157  
циклогексадиен-1,3, УФ 426
- Циклогексан, ИК 223, ЯМР 361, УФ  
421
- Циклогексанол, МС 63
- Циклогексанон ИК 239, УФ 430
- Циклогексилкарбинол, ИК 161
- Циклогексилнитрат, УФ 410
- Циклопентадиен УФ 426, 452

Циклопентанон, МС 63, ИК 136; УФ 430

Экранирование 287, 293

Электронные переходы 411, 412, 415, 423, 431

Эпоксиды, ИК 169

Этилацетат, ИК 240; ЯМР 368, УФ 431

Этиленгликоль, ЯМР 369

Этил-N-метилкарбамат, ЯМР 311

Эфир

β,β'-дибромдиэтиловый, МС, ИК, УФ, ЯМР 478

дизопропиловый, МС, ИК, УФ, ЯМР 466

масляной кислоты, метиловый, МС, ИК, УФ, ЯМР 512

петролейный, ИК 244

сорбиновой кислоты, этиловый, МС, ИК, УФ, ЯМР 536

n-толуолсульфокислоты, этиловый, ИК 210

фталевой кислоты

диэтиловый, ИК 241

бис-2-этилгексиловый, ЯМР 375  
фуран-2-карбоновой кислоты, метиловый, МС, ИК, УФ, ЯМР 474

этил-втор-бутиловый, МС 59  
этиловый, ИК 242

Эфиры

простые, МС 57; ИК 169

алифатические, МС 57

ароматические, МС 60

сложные, ИК 185, УФ 438

алифатических кислот, МС 68

ароматических кислот, МС 72

бензильные, МС 72

карбоновых кислот, МС 68

фениловые, МС 72

Эффект кольцевого тока 291

Коттона 456

Оверхаузера 342

орто-эффект 68 73

Ядерный магнитный резонанс (см. Спектрометрия ЯМР)

Ядерный спин 277

Ядро, основные параметры 406, 407

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к русскому изданию . . . . .	5
Предисловие авторов к третьему изданию . . . . .	8
Из предисловия авторов ко второму изданию . . . . .	10
Из предисловия авторов к первому изданию . . . . .	11
<b>Глава 1 Введение . . . . .</b>	<b>13</b>
Спектрометрическая терминология и обозначения . . . . .	16
Список литературы . . . . .	18
<b>Глава 2. Масс-спектрометрия . . . . .</b>	<b>20</b>
I. Введение . . . . .	20
II. Аппаратура . . . . .	21
III. Масс-спектр . . . . .	30
IV. Определение молекулярной формулы . . . . .	32
V. Выявление пика молекулярного иона . . . . .	38
VI. Использование молекулярной формулы . . . . .	41
VII. Фрагментация . . . . .	43
VIII. Перегруппировки . . . . .	46
IX. Производные . . . . .	47
X. Масс-спектры некоторых классов органических соединений . . . . .	48
Углеводороды . . . . .	49
Гидроксилсодержащие соединения . . . . .	53
Простые эфиры . . . . .	57
Кетоны . . . . .	61
Альдегиды . . . . .	65
Карбоновые кислоты . . . . .	66
Эфиры карбоновых кислот . . . . .	68
Лактоны . . . . .	74
Амины . . . . .	75
Циклические амины . . . . .	77
Алифатические амиды . . . . .	78
Алифатические нитрилы . . . . .	79
Нитросоединения . . . . .	80
Алифатические нитриты . . . . .	81
Алифатические нитраты . . . . .	81
Соединения серы . . . . .	82

Галогенсодержащие соединения . . . . .	36
Гетероароматические соединения . . . . .	90
Другие классы соединений . . . . .	92
Список литературы . . . . .	93
Приложение А . . . . .	96
Приложение Б . . . . .	121
Приложение В . . . . .	124
<b>Глава 3. Инфракрасная спектроскопия . . . . .</b>	<b>125</b>
I. Введение . . . . .	125
II. Теория . . . . .	126
III. Аппаратура . . . . .	137
IV. Подготовка образца . . . . .	140
V. Интерпретация спектров . . . . .	145
VI. Характеристические групповые частоты органических молекул . . . . .	150
Нормальные парафиновые углеводороды (алканы) . . . . .	150
Углеводороды с разветвленной цепью . . . . .	154
Циклопарафины (циклоалканы) . . . . .	155
Олефиновые углеводороды (алкены) . . . . .	155
Ацетиленовые углеводороды (алкины) . . . . .	159
Моноядерные ароматические углеводороды . . . . .	160
Полиядерные ароматические соединения . . . . .	163
Спирты и фенолы . . . . .	164
Простые эфиры, эпокиси и перекиси . . . . .	169
Кетоны . . . . .	172
Альдегиды . . . . .	178
Карбоновые кислоты . . . . .	180
Карбоксилат-анион . . . . .	183
Сложные эфиры и лактоны . . . . .	183
Галогенангидриды кислот . . . . .	188
Ангидриды карбоновых кислот . . . . .	190
Амиды . . . . .	190
Лактамы . . . . .	195
Амины . . . . .	196
Соли аминов . . . . .	198
Аминокислоты и их соли . . . . .	199
Нитрилы . . . . .	201
Соединения, содержащие группы $C\equiv N$ , $C=N$ , $-N=C=O$ и $-N=C=S$ . . . . .	203
Соединения, содержащие группу $-N=N-$ . . . . .	203
Ковалентные соединения, содержащие азотно-кислородные связи . . . . .	203
Органические соединения серы . . . . .	206
Соединения, содержащие связи сера — кислород . . . . .	208
Органические галогенсодержащие соединения . . . . .	211
Соединения кремния . . . . .	211
Соединения фосфора . . . . .	212

Гетероароматические соединения . . . . .	212
Частоты валентных колебаний N—H . . . . .	213
Список литературы . . . . .	215
Приложение А . . . . .	219
Приложение Б . . . . .	249
Приложение В . . . . .	257
Приложение Г . . . . .	269
Приложение Д . . . . .	272
<b>Глава 4. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса . . . . .</b>	<b>277</b>
I Введение и теория . . . . .	277
II Аппаратура и приготовление образцов . . . . .	282
III Химический сдвиг . . . . .	287
IV. Простое спин-спиновое взаимодействие . . . . .	295
V. Протоны, связанные с гетероатомами . . . . .	304
Протоны, связанные с кислородом . . . . .	304
Протоны, связанные с азотом . . . . .	310
Протоны, связанные с серой . . . . .	313
Протоны, связанные с галогенами . . . . .	313
VI. Взаимодействие протонов с другими ядрами . . . . .	314
VII Более сложное спин-спиновое взаимодействие . . . . .	317
Основные понятия . . . . .	317
Магнитная эквивалентность . . . . .	322
Системы <i>AMX</i> , <i>ABX</i> и <i>ABC</i> с тремя константами взаимодей-	
ствия . . . . .	326
VIII Виртуальное взаимодействие и псевдопростые спектры . . . . .	330
IX. Влияние асимметричного центра . . . . .	333
X. Вицинальное и геминальное взаимодействия в жестких системах	336
XI. Дальнее взаимодействие . . . . .	339
XII. Подавление спин-спинового взаимодействия . . . . .	339
XIII. Шифт-реагенты . . . . .	344
XIV. Спектрометрия ЯМР на ядрах $^{13}\text{C}$ . . . . .	350
Список литературы . . . . .	351
Приложение А . . . . .	354
Приложение Б . . . . .	380
Приложение В . . . . .	397
Приложение Г . . . . .	400
Приложение Д . . . . .	401
Приложение Е . . . . .	404
Приложение Ж . . . . .	406
Приложение З . . . . .	407
<b>Глава 5. Ультрафиолетовая спектроскопия . . . . .</b>	<b>408</b>
I. Введение . . . . .	408
II. Теория . . . . .	410
III. Аппаратура . . . . .	418

Источник излучения . . . . .	418
Монохроматор . . . . .	418
Фотометр . . . . .	419
Кюветное отделение . . . . .	420
Приемник . . . . .	420
IV. Подготовка образца . . . . .	420
V. Характеристические полосы поглощения органических соединений	422
Соединения, содержащие только $\sigma$ -электроны . . . . .	422
Насыщенные соединения, содержащие $n$ -электроны . . . . .	422
Соединения, содержащие $\pi$ -электроны (хромофоры) . . . . .	423
Правила Вудварда . . . . .	427
Дисперсия оптического вращения . . . . .	456
Список литературы . . . . .	457
<b>Глава 6. Примеры идентификации органических соединений по масс-, ИК-, ЯМР- и УФ-спектрам . . . . .</b>	<b>459</b>
Соединение 6-1 . . . . .	464
Соединение 6-2 . . . . .	468
Соединение 6-3 . . . . .	469
Соединение 6-4 . . . . .	473
Соединение 6-5 . . . . .	480
Соединение 6-6 . . . . .	484
Соединение 6-7 . . . . .	488
Соединение 6-8 . . . . .	492
Соединение 6-9 . . . . .	496
Соединение 6-10 . . . . .	497
Соединение 6-11 . . . . .	503
Соединение 6-12 . . . . .	506
Соединение 6-13 . . . . .	510
Соединение 6-14 . . . . .	511
Соединение 6-15 . . . . .	516
Соединение 6-16 . . . . .	517
Соединение 6-17 . . . . .	523
Соединение 6-18 . . . . .	527
Соединение 6-19 . . . . .	530
Соединение 6-20 . . . . .	531
Соединение 6-21 . . . . .	535
<b>Глава 7. Задачи по спектрометрической идентификации органических соединений (с ответами из Бейльштейна) . . . . .</b>	<b>541</b>
Предметный указатель . . . . .	580

ИБ 502

## **СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Редактор С. Оганесян  
Художник М. Шевцов  
Художественный редактор Н. Блинов  
Технический редактор Е. Поталенкова  
Корректор Т. Пашковская

Сдано в производство 16/II 1977 г. Подписано к печати  
20/IX 1977 г. Бумага тип. № 2 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. 18,50 бум. л.  
37 печ. л. Уч.-изд. л. 33,74. Изд № 3/8602. Цена 4 р.  
Заказ № 526.

Издательство «Мир»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградская типография № 2  
имени Евгении Соколовой Союзполиграфпрома  
при Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфий  
и книжной торговли. 198052, Ленинград, Л-52,  
Измайловский проспект, 29.